

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-061583

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/031

G03F 7/00

G03F 7/029

(21)Application number : 2002-216135

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.2002

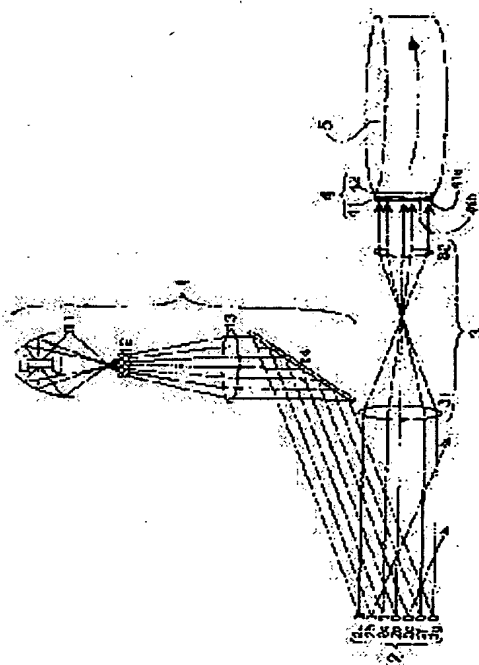
(72)Inventor : KONDO SHUNICHI

(54) METHOD FOR MAKING PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform exposure according to digital image information without using a high energy laser light source and to make a printing plate.

SOLUTION: A planographic printing plate is made through a step in which a planographic printing plate precursor having a hydrophilic support and an image forming layer comprising an ethylenically unsaturated polymerizable compound, a photopolymerization initiator and a sensitizing dye represented by a basic nucleus $=C(-R1)-C(-R2)=X$ or a basic nucleus $-CH(-R1)-C(-R2)=X$ is irradiated with light in the UV region corresponding to image data from DMD (digital micromirror device) and the polymerizable compound in the exposed parts is polymerized and a step for removing the image forming layer in the unexposed parts.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-61583

(P2004-61583A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004. 2. 26)

(51) Int. Cl. ⁷

G03F 7/031
G03F 7/00
G03F 7/029

F 1

G03F 7/031
G03F 7/00 503
G03F 7/029

テーマコード (参考)

2H025
2H096

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2002-216135 (P2002-216135)
(22) 出願日 平成14年7月25日 (2002. 7. 25)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼2-10番地
(74) 代理人 100074675
弁理士 柳川 泰男
(72) 発明者 近藤 俊一
静岡県榛原郡吉田町川尻4-000番地 富士写真フイルム株式会社内
Fターム(参考) 2H025 AB03 AC01 AD01 BC14 BC32
BC42 BC51 CA01 CA14 CA27
CA28 CA39 CA41 CA50 DA18
FA03 FA17
2H096 AA07 BA05 BA20 CA20 EA02
GA09

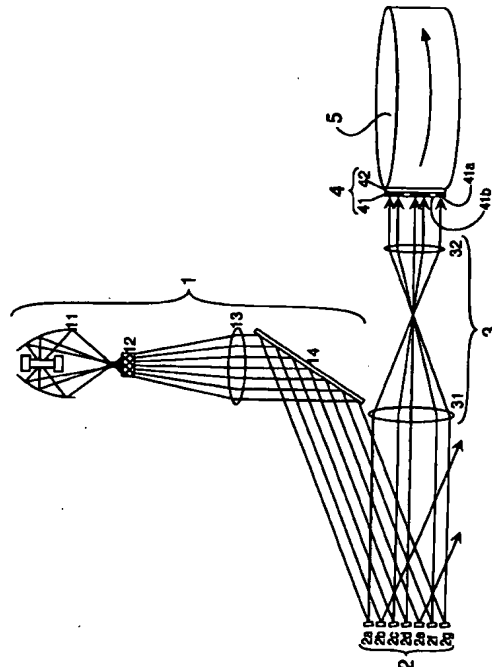
(54) 【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

(57) 【要約】

【課題】 高出力のレーザー光源を使用することなく、デジタル画像情報に応じた露光処理を実施して、印刷版を製版する。

【解決手段】 DMDからの画像データに対応する紫外領域の光を、エチレン性不飽和重合性化合物、光重合開始剤および塩基性核=C(-R¹) -C(-R²) =Xまたは塩基性核-CH(-R¹) -C(-R²) =Xで表される増感色素を含む画像形成層および親水性支持体を有する平版印刷原版に照射し、露光部の重合性化合物を重合させる工程、そして、未露光部の画像形成層を除去する工程により、平版印刷版を製版する。

【選択図】 図1

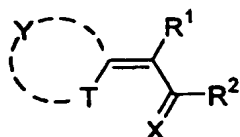


【特許請求の範囲】

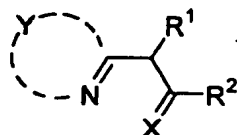
【請求項 1】

デジタル・ミラー・デバイスからの画像データに対応する紫外領域の光を、エチレン性不飽和重合性化合物、光重合開始剤および下記式 (I) または (II) で表される増感色素を含む画像形成層並びに親水性支持体を有する平版印刷原版に照射し、露光部の重合性化合物を重合させる工程、そして、未露光部の画像形成層を除去する工程を有する平版印刷版の製版方法：

【化 1】



(I)



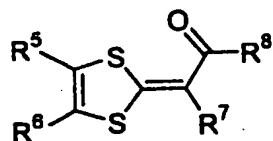
(II)

〔式中、Tは、硫黄原子または $-NR^3$ —であって、 R^3 は水素原子、アルキル基またはアリール基であり；Yは、隣接するTまたは窒素原子および隣接する炭素原子と結合して、色素の塩基性核を形成する非金属原子団であり； R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団であって、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよく；そして、Xは、酸素原子、硫黄原子または $=NR^4$ —であって、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団である〕。

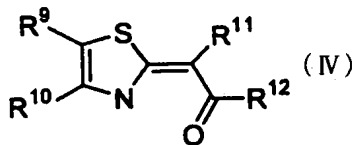
【請求項 2】

増感色素が下記式 (III)、(IV) または (V) で表される請求項 1 に記載の製版方法：

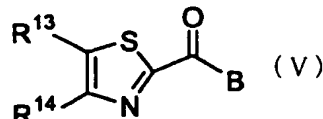
【化 2】



(III)



(IV)



(V)

〔式中、 $R^5 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団であって、 R^7 と R^8 または R^{11} と R^{12} は、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよく；そして、Bは、芳香族環またはヘテロ環であって、芳香族環およびヘテロ環は置換基を有していてもよい〕。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版の製版方法に関する。特に本発明は、画像データの個々の画素情報に基づく露光によって平版印刷版を製版する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインクを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とから成る。従来の平版印刷版は、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた平版印刷原版に、リスフィルムを介してマスク露光した後、非画像部を現像液によって溶解除去することにより製版することが普通であった。感光性樹脂としては、ジアゾニウム塩を光センサーとするジアゾ樹脂が広く用いられる。ジアゾニウム塩の感光

波長が紫外領域にあることから、平版印刷原版を紫外領域の光を用いて画像露光することにより、平版印刷版を製版していた。

近年のコンピュータの普及により、画像情報はデジタル情報として電子的に処理し、蓄積してから出力するようになりつつある。レーザ光のような指向性の高い活性放射線を用いて平版印刷原版を露光することにより、デジタル画像情報に応じた画像形成処理を行うことができる。そのため、リスファイルを紹介することなく、平版印刷原版に対して直接画像形成を行うことが望まれている。このようにデジタル画像情報からリスファイルを紹介せずに印刷版を製版する技術は、コンピュータ・トゥ・プレート (CTP: Computer to Plate) と呼ばれている。

従来のジアゾ樹脂を用いる印刷版の製版方法を、コンピュータ・トゥ・プレート (CTP) 技術で実施しようとする、製版に適したレーザ光の波長領域 (可視領域) とジアゾ樹脂の感光波長領域 (紫外領域) とが一致しない。

【0003】

最近になって、レーザ光による走査露光とは異なる、デジタル画像情報に適した露光装置として、デジタル・ミラー・デバイス (DMD: Digital Mirror Device) が提案されている。DMDは、多数の微小な鏡 (Micro-mirror) を配置した反射系素子を有する。画像露光においては、個々の鏡の向きを、画像データの個々の画素情報に対応させて、変化させる。反射系素子に光を照射し、画像情報に対応して光を反射させることにより、対象表面の任意の位置を露光する。このようにして、対象表面にデジタル画像情報を記録することができる。

DMDを用いた印刷版用露光装置または露光方法については、WO9721151号、WO9739277号、WO9847042号、WO9847048号、WO0021735号、WO0036470号および米国特許5579240号の各明細書に記載がある。DMD方式による露光装置により、従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版を画像露光した実施例については、特開2001-125281号公報にも記載 (実施例55、56) されている。

【0004】

DMD方式で紫外領域の光を照射することにより、従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版に対して、デジタル画像情報からリスファイルを紹介せずに印刷版を製版できる。DMD方式による市販の印刷版用露光装置 (UV-Setter 710 S/HS、basy s Print社製、東洋インキ製造 (株) 販売) では、第1の利点として「既存PS版 (ネガ型) を使用することによるランニングコストの低減」を挙げている。市販装置の推奨プレートは、ジアゾ樹脂を用いる高生産用平版印刷原版 (UVN、富士写真フイルム (株) 製) である。

【0005】

ジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版とは別に、可視領域あるいは赤外領域のレーザ光による走査露光により製版できる様々な平版印刷原版が提案され、実用化されている。

一つの方式 (銀塩拡散転写方式) では、ジアゾ樹脂に代えて、ハロゲン化銀を光センサーとして用いる。ハロゲン化銀は、高感度であるが、現像処理や銀回収処理が必要である。別の方式 (フォトリソ方式) では、ジアゾ樹脂に代えて、光重合開始剤を光センサーとして用いる。光重合開始剤は、感度の点でハロゲン化銀よりも劣るが、耐刷性が高いポリマー画像が得られる。

さらに別の方式 (サーマル方式) では、色素 (光熱変換剤) を用いて、光エネルギーを熱エネルギーに変換し、熱エネルギーによる化学反応 (例えば、熱架橋反応) により画像を形成する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

DMD方式による露光装置は、従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版を、デジタル画像情報に対応して、紫外領域の光で露光する装置として利用されている。一方、DMD方式による露光装置で、ジアゾ樹脂以外の方式 (銀塩拡散転写方式、フォトリソ方式、サ

10

20

30

40

50

ーマル方式) による平版印刷原版を露光することは、全く考慮されていない。
すなわち、紫外領域の光ではなく、可視領域あるいは赤外領域の光で製版する場合は、レーザー光による走査露光を採用して、銀塩拡散転写方式、フォトリソ方式あるいはサーマル方式により、平版印刷原版を製版できる。従って、デジタル画像情報からリスフィルムを介さずに印刷版を製版する技術(露光方式/光の波長領域/平版印刷原版)で実用化されているのは、下記(A)または(B)の組み合わせである。

(A) DMD方式/紫外領域の光/従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版

(B) レーザ光による走査露光/可視領域あるいは赤外領域の光/銀塩拡散転写方式、フォトリソ方式またはサーマル方式による平版印刷原版

【0007】

本発明者は研究を進め、上記(A)または(B)とは異なる製版方法の可能性を模索した。その結果、良好な平版印刷版を製版できる新たな技術を見出した。

本発明の目的は、製造工程における取り扱いに優れ、リスフィルムを介した画像露光を必要とせずに製版可能な、生産性の高い平版印刷版の製版方法を提供することである。

本発明の別の目的は、耐刷性に優れる平版印刷版を製版することである。

本発明のさらに別の目的は、取り扱いの容易な平版印刷原版から、平版印刷版を製版することである。

【0008】

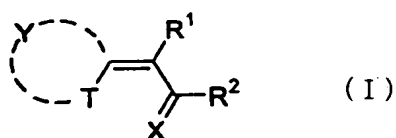
【課題を解決するための手段】

本発明は、下記(1)～(25)の平版印刷版の製版方法を提供する。

(1) デジタル・ミラー・デバイスからの画像データに対応する紫外領域の光を、エチレン性不飽和重合性化合物、光重合開始剤および下記式(I)で表される増感色素を含む画像形成層並びに親水性支持体を有する平版印刷原版に照射し、露光部の重合性化合物を重合させる工程、そして、未露光部の画像形成層を除去する工程を有する平版印刷版の製版方法：

【0009】

【化3】



【0010】

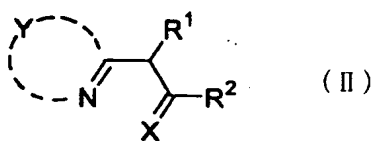
[式中、Tは、硫黄原子または NR^3 であって、 R^3 は水素原子、アルキル基またはアリール基であり；Yは、隣接するTおよび隣接する炭素原子と結合して、色素の塩基性核を形成する非金属原子団であり； R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団であって、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよく；そして、Xは、酸素原子、硫黄原子または NR^4 であって、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団である]。

【0011】

(2) デジタル・ミラー・デバイスからの画像データに対応する紫外領域の光を、エチレン性不飽和重合性化合物、光重合開始剤および下記式(II)で表される増感色素を含む画像形成層並びに親水性支持体を有する平版印刷原版に照射し、露光部の重合性化合物を重合させる工程、そして、未露光部の画像形成層を除去する工程を有する平版印刷版の製版方法：

【0012】

【化4】



【0013】

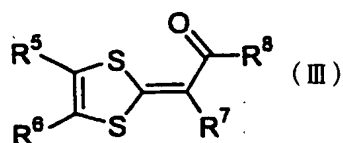
〔式中、Yは、隣接する窒素原子および隣接する炭素原子と結合して、色素の塩基性核を形成する非金属原子団であり；R¹ およびR² は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団であって、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよく；そして、Xは、酸素原子、硫黄原子または=N R⁴ であって、R⁴ は、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団である〕。

【0014】

(3) 増感色素が下記式 (III) で表される (1) に記載の製版方法：

【0015】

【化5】



【0016】

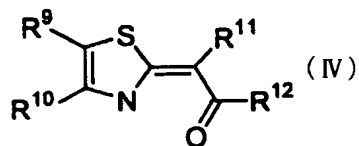
〔式中、R⁵ ~ R⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団であって、R⁷ とR⁸ は、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい〕。

【0017】

(4) 増感色素が下記式 (IV) で表される (1) に記載の製版方法：

【0018】

【化6】



【0019】

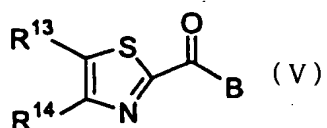
〔式中、R⁹ ~ R¹² は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団であって、R¹¹ とR¹² は、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい〕。

【0020】

(5) 増感色素が下記式 (V) で表される (2) に記載の製版方法：

【0021】

【化7】



【0022】

〔式中、R¹³ および R¹⁴ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団であり；そして、Bは、芳香族環またはヘテロ環であって、芳香族環およびヘテロ環は置換基を有していてもよい〕。

10

【0023】

(6) 画像形成層が増感色素を、画像形成層全量に対して0.1乃至30質量%の範囲で含む(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(7) デジタル・ミラー・デバイスにおいて、鏡が1乃至100μmの間隔で配置されている(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(8) 平版印刷原版をドラム表面に取り付け、ドラムを回転させ、結像する画素がドラム回転と同期するように露光する(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(9) 紫外領域の光が、350乃至450nmの波長を有する(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

20

(10) 平版印刷原版上で、画素が0.5乃至50μmの間隔で結像する(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

【0024】

(11) 平版印刷原版を加熱しながら、紫外領域の光を照射する(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(12) 平版印刷原版が加熱手段を有するドラム上に取り付けられた状態で、加熱および露光される(11)に記載の製版方法。

(13) 光源からの光を、紫外領域の光と他の波長領域の光とに分離し、紫外領域の光をデジタル・ミラー・デバイスに導入して画像データに対応させ、他の波長領域の光で平版印刷原版を加熱する(11)に記載の製版方法。

30

(14) 画像形成層表面温度が、50乃至200℃となるように加熱する(11)に記載の製版方法。

(15) 平版印刷原版の加熱時間が、0.1秒乃至5分である(11)に記載の製版方法。

【0025】

(16) 親水性支持体がアルミニウム板からなる(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(17) 親水性支持体と画像形成層との間に、ポリマーを含む中間層が設けられており、ポリマーが親水性の官能基を有する(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

40

(18) 親水性支持体と画像形成層との間に、ポリマーを含む中間層が設けられており、ポリマーがラジカル反応性の官能基を有する(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(19) 重合性化合物が、複数のエチレン性不飽和結合を有する(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(20) エチレン性不飽和重合性化合物が、多価アルコールと不飽和脂肪酸とのエステルである(19)に記載の製版方法。

【0026】

(21) 画像形成層が、可視領域の光に対して実質的に感光性を有していない(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

50

(22) 画像形成層が、さらに増感助剤を含む(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(23) 画像形成層が、さらに酸性基を有するポリマーをバインダーとして含み、アルカリ性溶出液で未露光部の画像形成層を除去する(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(24) 画像形成層の上に、オーバーコート層が設けられている(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

(25) オーバーコート層が、70%以上のケン化度を有するポリビニルアルコールを含む(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製版方法。

【0027】

【発明の効果】

本発明は、式(I)～(V)で表される増感色素を用い、DMD方式による露光／紫外領域の光／フォトリソ方式による平版印刷原版の組み合わせで平版印刷版を製版することを特徴とする。

フォトリソ方式の平版印刷原版は、ランニングコストの観点ではジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版よりも劣るが、耐刷性が良好なポリマー画像を有する平版印刷版を製版できるとの特徴がある。そして、本発明に従い式(I)～(V)で表される増感色素を用いると、紫外領域の光でも露光(光重合)が可能である。従って、DMD方式による露光装置を用いて、紫外領域の光で、フォトリソ方式の平版印刷原版を製版することができる。

【0028】

紫外領域の光を使用する場合は、平版印刷原版は、可視領域に感光性を有する必要はなく、むしろ可視領域に感光性がない方が好ましい。可視領域に感光性がない平版印刷原版は、通常の室内で取り扱うことができ、暗室内や安全光下での取り扱いが要求されない。

本発明に従い式(I)～(V)で表される増感色素を含む平版印刷原版は、紫外光に対しては、高感度であって、少ない露光量であってもDMD方式で製版することができる。すなわち、式(I)～(V)で表される増感色素は、吸収ピークがシャープであるため、紫外光に対して高感度であり、可視領域に対して低感度である平版印刷原版が得られる。

以上の理由から、本発明に従う、DMD方式による露光／紫外領域の光／フォトリソ方式の平版印刷原版の組み合わせによる製版方法では、複雑なリスフィルムを介した画像露光を必要とせず、少ない露光量で耐刷性のある平版印刷版を製版することができる。また、本発明によれば、取り扱いの容易な(通常の室内で取り扱うことができる)平版印刷原版から、平版印刷版を製版することもできる。

【0029】

【発明の実施の形態】

〔露光装置〕

図1は、DMDを用いた露光装置の基本構成を示す模式図である。

図1に示す露光装置は、平行光線を生じる光源系素子(1)、多数の鏡を配置した反射系素子(2)、反射光が平版印刷原版(4)の表面で結像するように誘導する結像系素子(3)からなる。反射系素子(2)がDMDに相当する。平版印刷原版(4)は、回転ドラム(5)上に配置されている。

図1の光源系素子(1)は、光源(11)、集光器(12)、レンズ(13)および鏡(14)からなる。光源(11)は、紫外領域の光を発生する。図1の光源(11)は、超高圧水銀灯を模式化したものである。光源(11)から発生した紫外領域の光は、集光器(12)およびレンズ(13)により、平行光線になる。平行光線は、鏡(14)で反射系素子(2)に誘導される。

【0030】

DMDに相当する反射系素子(2)には、多数の微小な鏡(2a～2g)が配列されている。鏡(2a～2g)の個数と配置は、画像データにおける画素の個数と配置に対応する。鏡の間隔は、一般に1乃至100μmである。個々の鏡の向きは、画像データの個々の

10

20

30

40

50

画素情報に対応させて、変化させることができる。市販のDMDでは、一般に鏡の向きが約 10° 変化する。

図1に示す状態では、5つの鏡(2a、2c、2d、2f、2g)が画像部の画素に対応し、残り二つの鏡(2b、2e)が非画像部の画素に対応している。画像部に対応する鏡(2a、2c、2d、2f、2g)の向きは、光源系素子(1)からの平行光線を結像系素子(3)の方向に反射するように配置されている。これに対して、非画像部に対応する鏡(2b、2e)は、平行光線を結像系素子(3)とは異なる方向に反射する。

以上のように、露光を実施する前に、個々の鏡の向きが、画像データにおける個々の画素情報に対応するように変化する。

【0031】

図1の結像系素子(3)は、二枚のレンズ(31、32)からなる。二枚のレンズ(31、32)において、反射系素子(2)からの反射光が屈折し、平版印刷原版(4)の表面で結像する。

平版印刷原版(4)の上では、画素が0.5乃至 $50\mu\text{m}$ の間隔で結像することが好ましい。

平版印刷原版(4)は、画像形成層(41)および親水性支持体(42)を有する。画像形成層(41)は、エチレン性不飽和重合性化合物と光重合開始剤とを含む。画像形成層(41)の露光部(41a)では、エチレン性不飽和重合性化合物が光重合により硬化する。これに対して、未露光部(41b)では、画像形成層(41)は実質的に変化しない。

平版印刷原版(4)を取り付けたドラム(5)の回転数は、露光により結像する画素と同期するように調整することが望ましい。

【0032】

加熱しながら露光を実施するため、平版印刷原版(4)を取り付けたドラム(5)に、加熱装置を設けることができる。ドラム(5)としてヒートローラを用いてもよい。また、露光位置の直前に、平版印刷原版(4)と接触して、ドラム(5)と共に回転するヒートローラを配置しても、平版印刷原版(4)を加熱することができる。

ドラム(5)の回転数は、露光により結像する画素と同期するように調整することが望ましい。

【0033】

図2は、好ましい加熱露光装置の構成を示す模式図である。

図2に示す加熱露光装置(110)は、光源部(112)、調光部(114)、波長選択フィルター(124)、結像光学系(120)、加熱光学系(126)を有し、ドラム(152)上に取り付けられた平版印刷原版(150)を加熱しながら露光することができる。

光源部(112)は、ランプ(128)とリフレクタ(130)とを有する。ランプ(128)は、紫外領域の光を出射する光源から選択して利用する。出射する光は、後述するように、紫外領域以外の光を含む方が好ましい。一般的なランプは、紫外領域の光に加えて、可視領域や赤外領域の光も出射することが普通である。キセノンランプ、水銀ランプ、高圧水銀ランプおよびメタルハライドランプが好ましく、ショートアーク型超高圧放電水銀ランプが特に好ましい。

【0034】

ショートアーク型超高圧放電水銀ランプは、通常の高圧水銀ランプと比較して、電極間の距離(アーク長)が短く、かつ、点灯時における水銀蒸気圧が超高圧であるランプである。電極間距離は2.5mm以下が好ましく、水銀蒸気圧は、 $8.106 \times 10^6 \text{ Pa}$ (80気圧)以上が好ましい。ショートアーク型超高圧放電水銀ランプについては、特許第2829339号、同2980882号、特開平6-52830号、同11-111226号、同11-176385号、特開2000-294199号の各公報に記載がある。ショートアーク型超高圧放電水銀ランプは、電極間距離が短いため、点光源に近く、受光面が小さい空間光変調素子であるDMDのミラー(118)に対しても、効率良く照明す

10

20

30

40

50

ることができる。さらに、水銀蒸気圧が高いため、水銀の輝線スペクトル（i線、h線、g線）以外にも、広い波長領域にわたる連続的なスペクトルを出射する。従って、平版印刷原版（150）の分光感度に対応する紫外光を高出力で出射できる。

【0035】

図3は、市販のショートアーク型超高圧放電水銀ランプ（270WSHP、フェニックス電気社製）の分光特性を示すチャートである。

図3に示すように、ショートアーク型超高圧放電水銀ランプは、平版印刷原版（150）の分光感度に対応する紫外領域（350乃至450nm）に顕著なスペクトルを有している。また、500nm以上の可視領域にも顕著なスペクトルを有している。可視領域のスペクトルは、後述するように、平版印刷原版（150）の加熱に利用する。

10

【0036】

調光部（114）は、第1レンズアレイ板（138）、第2レンズアレイ板（140）、第1フィールドレンズ（142）および第2フィールドレンズ（144）を有している。第1レンズアレイ板（138）および第2レンズアレイ板（140）は、小さな多数のレンズを配列しており、受光面での光量を均一にする機能がある。

第1フィールドレンズ（142）および第2フィールドレンズ（144）は、レンズアレイ板で空間的に分割された光を集め、効率よく受光面に入射させる。

【0037】

調光部（114）からの光は、波長選択フィルタ（124）に入射する。

図2に示す波長選択フィルタ（124）は、反射型のフィルタで、平版印刷原版（150）の露光に必要な紫外光を反射し、他の波長域の光（可視光や赤外光）を透過する機能を有する。

20

図3に示すショートアーク型超高圧放電水銀ランプのスペクトルでは、紫外領域（350乃至450nm）の部分が反射し、可視および赤外領域（500nm以上）の部分が透過する。

なお、露光に必要な紫外光を透過し、他の波長域の光（可視光や赤外光）を反射する機能を有する透過型の波長選択フィルタを用いてもよい。透過型の波長選択フィルタを用いる場合は、図2における結像光学系（120）と加熱光学系（126）との配置を逆に組み替える必要がある。

波長選択フィルタは、平面ビームスプリッター、ホットミラーあるいはコールドミラーとして、各種製品が市販されている。各種市販品から、紫外領域と可視領域との境界線近傍で、反射率と透過率とが逆転するフィルタを選択して使用することができる。

30

【0038】

波長選択フィルタ（124）で反射された紫外光は、結像光学系（120）を経由して、ドラム（152）上の平版印刷原版（150）の所定の露光位置で結像する。

結像光学系（120）は、二枚のミラー（116aおよび116b）、DMDのミラー（118）および二枚のレンズ（122aおよび122b）からなる。

図1で説明したように、DMDのミラー（118）は、所定の角度で個々に揺動（オン／オフ）できるマイクロミラーが2次元的に、多数（例えば、1024×1280画素）が配列されている。デジタル画像情報に対応して、変調駆動することにより、画像露光を行う。

40

【0039】

波長選択フィルタ（124）を透過した可視～赤外光は、加熱光学系（126）を経由して、ドラム（152）上の平版印刷原版（150）の露光位置の直前に入射する。

加熱光学系（126）は、光路変更用のミラー（132a、132bおよび132c）およびレンズ（134）からなる。可視～赤外光は、平版印刷原版（150）の感光波長（紫外領域）とは無関係であるが、平版印刷原版（150）を加熱することができる。

このようにして、ランプ（128）からの光エネルギーを無駄なく、露光と加熱とに利用することができる。

【0040】

50

〔露光工程〕

露光工程では、上記のようなDMD方式による露光装置を使用して、紫外領域の光により平版印刷原版を画像データに対応するように露光し、露光部の重合性化合物を重合させる。

紫外領域の光は、350乃至450nmの波長を有することが好ましい。

紫外領域の光は、平行光線にして使用することが好ましい。平行光線としてはレーザが代表的であるが、レーザ光源は高価であり、本発明ではレーザを用いる必要もなく、そして、紫外領域のレーザ光は一般にエネルギー量が不足している。よって、一般的な光源からの紫外光を、上記のような集光器、レンズや鏡を用いて平行光線に変換して用いることが望ましい。一般的な光源には、カーボンアーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプおよびハロゲンランプが含まれる。

10

【0041】

1画素あたりの露光時間は1乃至100 μ 秒であることが好ましい。照射される光エネルギーは0.001乃至1mJ/cm²であることが好ましい。

露光は、一般に常温で実施する。光重合を促進するため、平版印刷原版を加熱しながら露光してもよい。また、露光後（現像前）に、平版印刷原版を加熱してもよい。加熱温度は、画像形成層表面温度で、50℃乃至200℃となるように調整することが好ましい。加熱時間は、0.1秒乃至5分が好ましい。露光後（現像前）に、平版印刷原版をさらに加熱してもよい。

【0042】

20

〔現像工程〕

現像工程では、未露光部の画像形成層を除去することにより、平版印刷版を製版する。未露光部の画像形成層を除去すると、親水性支持体の親水性表面が露出する。この親水性表面が、親水性領域（非画像部）として機能する。一方、露光部の残存する硬化した画像形成層（レプリカ画像）は、疎水性領域（画像部）として機能する。

親水性支持体と画像形成層との間に設けられる層（中間層）は、未露光部（非画像部）について、画像形成層の未露光部と共に除去する。画像形成層の上に設けられる層（オーバーコート層）は、一般に全て（露光部および未露光部を問わず）除去する。オーバーコート層も、画像形成層の未露光部と共に除去することができる。また、画像形成層の未露光部を除去する前に、オーバーコート層を除去してもよい。その場合は、水または温水中に、オーバーコート層を溶出させて除去することが好ましい。水または温水に、防腐剤（特開平10-10754号公報記載）や、有機溶媒（特開平8-278636号公報記載）を添加してもよい。

30

【0043】

未露光部の画像形成層は、一般に現像液を用いて除去する。現像液の組成は、画像形成層の成分に応じて決定する。

現像液の溶媒は、水または有機溶媒である。水、水混和性の有機溶媒（例、アルコール）またはそれらの組み合わせが好ましく、水または水と有機溶媒との混合溶媒がさらに好ましい。

現像液は、一般にアルカリ性である。現像液のpHは、10.0乃至12.7であることが好ましく、11.0乃至12.5であることがさらに好ましい。

40

アルカリ剤は、無機化合物であることが好ましい。無機アルカリ剤の例には、リン酸塩（例、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム）、炭酸塩（例、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム）、ホウ酸塩（例、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム）および水酸化物（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化リチウム）が含まれる。

【0044】

無機アルカリ剤に加えて、補助的に有機アルカリ剤を用いてもよい。有機アルカリ剤の例には、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミ

50

ン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが含まれる。

現像液中の電解質成分の量は、現像液の導電率が3乃至30 mS/cmとなるように調整することが好ましい。現像液の導電率は、5乃至20 mS/cmであることがさらに好ましい。

【0045】

現像液には、界面活性剤（ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤または両面界面活性剤）を添加することが好ましい。ノニオン界面活性剤が好ましく、ポリオキシアルキレンを親水性基として有するノニオン界面活性剤がさらに好ましく、ポリオキシエチレンを親水性基として有するノニオン界面活性剤が最も好ましい。

界面活性剤は、現像液中に1乃至30質量%添加することが好ましく、2乃至20質量%添加することがさらに好ましい。

【0046】

現像液の温度は、0乃至60℃であることが好ましく、15乃至40℃であることがさらに好ましい。画像露光した平版印刷原版は、現像液に浸漬するだけでなく、ブラシで擦ることが好ましい。

自動現像機を用いて、現像処理を実施してもよい。自動現像機では、一般に処理量に応じて現像液が疲労する。そのため一定量の現像後に、補充液を補充するか、あるいは新鮮な現像液に置き換えて、処理能力を回復させる。

【0047】

〔後処理〕

製版された平版印刷版に対して、後処理としてリンス処理または不感脂化処理を実施してもよい。リンス処理は、水または界面活性剤の水溶液をリンス液として使用する。不感脂化処理は、親水性ポリマー（例、アラビアガム、デンプン誘導体）の水溶液を不感脂化液として使用する。後処理については、特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号の各公報に記載がある。

平版印刷版の耐刷性を向上させる目的で、平版印刷版を露光または加熱してもよい。後露光や後加熱については、特開2000-89478号公報に記載がある。

【0048】

〔親水性支持体〕

親水性支持体としては、金属板、プラスチックフィルムまたは紙を用いることができる。具体的には、表面処理されたアルミニウム板、親水処理されたプラスチックフィルムまたは耐水処理された紙が好ましい。さらに具体的には、陽極酸化処理されたアルミニウム板、親水性層を設けたポリエチレンテレフタレートフィルムまたはポリエチレンでラミネートされた紙が好ましい。

【0049】

陽極酸化処理されたアルミニウム板が特に好ましい。

アルミニウム板は、純アルミニウム板またはアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板である。アルミニウム合金に含まれる異元素の例には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケルおよびチタンが含まれる。異元素の割合は、10質量%以下であることが好ましい。市販の印刷版用のアルミニウム板を用いてもよい。

アルミニウム板の厚さは、0.05乃至1 mmであることが好ましい。

【0050】

アルミニウム板表面には、粗面化処理を行うことが好ましい。粗面化処理は、機械的方法、電気化学的方法あるいは化学的方法により実施できる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法またはパフ研磨法を採用できる。電気化学的方法としては、塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法を採用

10

20

30

40

50

できる。混合酸を用いた電解粗面化方法（特開昭54-63902号公報記載）も利用することができる。化学的方法としては、アルミニウム板を鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法（特開昭54-31187号公報記載）が適している。

電気化学的粗面化処理が特に好ましい。電気化学的粗面化処理の処理条件は一般に、酸の濃度が0.1乃至50質量%溶液、液温が20乃至100℃、電流密度が100乃至400C/dm²、そして、電解時間が1秒乃至20分の範囲である。

粗面化処理は、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ（Ra）が0.20乃至0.55μmとなるように実施することが好ましい。

粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じて酸またはアルカリエッチング処理（好ましくはアルカリエッチング処理）を行う。アルカリ処理液としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、アルミン酸塩、メタケイ酸塩またはリン酸塩（好ましくはアルカリ金属の水酸化物）の水溶液が一般に用いられる。アルカリ処理液の濃度は、1乃至50質量%であることが好ましい。アルカリ処理液の温度は、20乃至100℃であることが好ましい。アルカリ処理は、アルミニウムの溶解量が5乃至20g/m²となる範囲で実施することが好ましい。

アルカリエッチング処理の後には、さらに中和処理を行うことが好ましい。中和処理に用いる酸は、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸またはホウフッ化水素酸が好ましい。硫酸が特に好ましい。酸の濃度は、15乃至65質量%が好ましい。酸の温度は、50乃至90℃が好ましい。

【0051】

アルミニウム板の陽極酸化処理は、支持体の耐摩耗性を高めるために行う。

陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質が使用できる。一般には、硫酸、塩酸、蔞酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸あるいはそれらの混酸が電解質として用いられる。

陽極酸化の処理条件は一般に、電解質の濃度が1乃至80質量%溶液、液温が5乃至70℃、電流密度が5乃至60A/dm²、電圧が1乃至100V、そして、電解時間が10秒乃至5分の範囲である。

陽極酸化処理により形成される酸化皮膜量は、1.0乃至10.0g/m²であることが好ましく、1.5乃至7.0g/m²であることがさらに好ましく、2.0乃至5.0g/m²であることが最も好ましい。

【0052】

アルミニウム板に封孔処理を実施することができる。封孔処理は、熱水にアルミニウム板を浸漬するか、あるいはアルミニウム板を水蒸気浴することにより実施する。熱水に、無機塩または有機塩を溶解してもよい。

アルミニウム板に表面処理を実施してもよい。表面処理には、アルカリ金属ケイ酸塩によるシリケート処理が含まれる。弗化ジルコニウム酸カリウムまたはリン酸塩の水溶液に、アルミニウム板を浸漬する処理を表面処理として実施してもよい。

【0053】

〔中間層〕

親水性支持体と画像形成層との間に中間層を設けてもよい。中間層は、画像形成層の未露光部の除去を促進する目的、または、画像形成層の露光部の耐刷性を改善する目的で設けることができる。

未露光部の除去を促進する目的では、中間層は、親水性の官能基を有するポリマーを含むことが好ましい。

親水性の官能基としては、スルホ、ホスホノ、ホスホノオキシ、カルボキシル、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウムが好ましい。各官能基は、解離していても、対イオンと共に塩を形成してもよい。ホスホノおよびホスホノオキシは、部分エステルまたは部分エーテルの状態であってもよい。

ポリマーの主鎖は、炭化水素（ポリオレフィン）、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエーテルおよびそれらの組み合わせから選ばれるこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。炭化水素主鎖が特に好ましい。

【0054】

親水性の官能基と主鎖とは、直結せずに、連結基を介して結合することができる。連結基は、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、二価の脂肪族基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2$ およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基からなることが好ましい。

脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。脂肪族基は、不飽和結合を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1乃至40であることが好ましく、1乃至30であることがより好ましく、1乃至20であることがさらに好ましく、1乃至15であることがさらにまた好ましく、1乃至12であることが最も好ましい。

脂肪族基は、置換基を有していてもよい。脂肪族基の置換基の例には、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、シアノ、一価の芳香族基、一価の複素環基、 $-O-R$ 、 $-CO-R$ 、 $-NH-R$ 、 $-N(-R)_2$ 、 $-CO-O-R$ 、 $-O-CO-R$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-CO-N(-R)_2$ および $-NH-CO-R$ が含まれる。上記 R は、それぞれ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基または一価の複素環基である。

【0055】

芳香族基は、ベンゼン環またはナフタレン環を有することが好ましい。

芳香族基は、置換基を有していてもよい。芳香族基の置換基の例には、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、シアノ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基、一価の複素環基、 $-O-R$ 、 $-CO-R$ 、 $-NH-R$ 、 $-N(-R)_2$ 、 $-CO-O-R$ 、 $-O-CO-R$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-CO-N(-R)_2$ および $-NH-CO-R$ が含まれる。上記 R は、それぞれ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基または一価の複素環基である。

複素環基は、3員環乃至7員環を有することが好ましい。複素環は、不飽和結合を有していてもよい。

複素環基は、置換基を有していてもよい。複素環基の置換基は、芳香族基の置換基と同様である。

【0056】

ポリマーの主鎖は、他の置換基を有することができる。置換基の例には、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、シアノ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基、一価の複素環基、 $-O-R$ 、 $-CO-R$ 、 $-NH-R$ 、 $-N(-R)_2$ 、 $-CO-O-R$ 、 $-O-CO-R$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-CO-N(-R)_2$ および $-NH-CO-R$ が含まれる。上記 R は、それぞれ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基または一価の複素環基である。置換基が複数の R が含む場合、複数の R は互いに異なってもよい。

主鎖の複数の置換基が結合して、脂肪族環または複素環を形成してもよい。形成される環は、主鎖とスピロ結合の関係になっていてもよい。形成される環は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、上記主鎖の置換基に加えて、オキソ (=O) が含まれる。

【0057】

露光部の耐刷性を改善する目的では、中間層は、ラジカル反応性の官能基を有するポリマーを含むことが好ましい。

ラジカル反応性の官能基は、エチレン性不飽和結合であることが好ましい。

ポリマーの主鎖は、炭化水素 (ポリオレフィン)、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエーテルおよびそれらの組み合わせから選ばれることが好ましい。炭化水素主鎖が特に好ましい。

ラジカル反応性の官能基と主鎖とは、直結せずに、連結基を介して結合することができる。連結基の詳細は、親水性の官能基を有するポリマーと同様である。

ラジカル反応性の官能基を有するポリマーは、さらに酸性基 (例、スルホ、ホスホノ、ホスホノオキシ、カルボキシル) を有することが好ましい。

【0058】

中間層に用いるポリマーは、300乃至5000の数平均分子量を有することが好ましい

10

20

30

40

50

。数平均分子量は、500乃至4800であることがさらに好ましく、800乃至4500であることが最も好ましい。

中間層の乾燥後の被覆量は、1乃至100mg/m²であることが好ましく、2乃至70mg/m²であることがさらに好ましい。

【0059】

〔画像形成層〕

（エチレン性不飽和重合性化合物）

エチレン性不飽和重合性化合物は、複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物（モノマー、オリゴマー、ポリマー）であることが好ましい。

複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物は、多価アルコールと不飽和脂肪酸とのエステルまたは多価脂肪族アミンと不飽和脂肪酸とのアミドが好ましく、多価アルコールと不飽和脂肪酸とのエステルが特に好ましい。

不飽和脂肪酸には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸およびマレイン酸が含まれる。アクリル酸およびメタクリル酸が特に好ましい。

多価アルコールには、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパントリ（ヒドロキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタン、ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、テトラエチレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ビス〔p-（2, 3-ジヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（ヒドロキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタンおよび1, 4-ブタンジオールが含まれる。

多価脂肪族アミンには、メチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンおよびキシリレンジアミンが含まれる。

【0060】

アクリル酸エステルの例には、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートおよびポリエステルアクリレートオリゴマーが含まれる。

【0061】

メタクリル酸エステルの例には、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタンおよびビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタンが含まれる。

10

20

30

40

50

【0062】

イタコン酸エステルの例には、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 5-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネートおよびソルビトールテトライタコネートが含まれる。

クロトン酸エステルの例には、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネートおよびソルビトールテトラジクロトネートが含まれる。

イソクロトン酸エステルの例には、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネートおよびソルビトールテトライソクロトネートが含まれる。

10

【0063】

マレイン酸エステルの例には、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレートおよびソルビトールテトラマレートが含まれる。

多価脂肪族アミンと不飽和脂肪酸とのアミドの例には、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミドおよびキシリレンビスメタクリルアミドが含まれる。

【0064】

複数のエチレン性不飽和重合性基を有するウレタン化合物（特公昭48-41708号公報記載）も重合性化合物として用いることができる。ウレタン化合物は、ポリイソシアネートとエチレン性不飽和アルコールとの反応により合成できる。エチレン性不飽和アルコールは、アクリル酸またはメタクリル酸とグリコール（好ましくはエチレングリコールまたはプロピレングリコール）とのエステルであることが好ましい。

20

【0065】

ヒドロキシ基を有するオリゴマーまたはポリマーと不飽和脂肪酸とのエステルも重合性化合物として用いることができる。オリゴマーまたはポリマーと不飽和脂肪酸とのエステルの例には、ウレタン（メタ）アクリレート（特開昭51-37193号、特公平2-32293号の各公報記載）、ポリエステル（メタ）アクリレート（特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報記載）およびエポキシ（メタ）アクリレートが含まれる。

30

その他の重合性化合物については、日本接着協会誌20巻、7号、300～308頁（1984年）に記載がある。

エチレン性不飽和重合性化合物は、画像形成層全成分の5乃至80質量%であることが好ましく、30乃至70質量%であることがさらに好ましい。

【0066】

（光重合開始剤）

光重合開始剤としては、アミン（特公昭44-20189号公報記載）、ラジカル発生剤（特公昭45-37377号、特開昭52-112681号、同58-15503号、特開平2-179643号、同2-244050号の各公報記載）、ヘキサアリアルピイミダゾール（特公昭47-2528号、特開昭54-155292号の各公報記載）、環状シス- α -ジカルボニル化合物（特開昭48-84183号公報記載）、環状トリアジン（特開昭54-151024号公報記載）、ピイミダゾール（特開昭59-140203号公報記載）、有機過酸化物（特開昭59-1504号、同59-140203号、同59-189340号、同62-174203号、特公昭62-1641号の各公報および米国特許4766055号明細書記載）、活性ハロゲン化合物（特開昭63-258903号、特開平2-63054号の各公報記載）、ボレート化合物（特開昭62-143044号、同62-150242号、同64-13140号、同64-13141号、同64-13142号、同64-13143号、同64-13144号、同64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、同1-138204号、同

40

50

11-84647号の各公報記載)、チタノセン化合物(特開昭59-152396号、同61-151197号、特開平4-219756号、同4-221958号、同6-295061号、同8-334897号、特開2000-147763号、同2001-042524号の各公報記載)を用いることができる。

【0067】

光重合開始剤の使用量は、増感色素および増感助剤(後述)を含め、エチレン性不飽和重合性化合物100質量部に対し、0.05乃至100質量部であることが好ましく、0.1乃至70質量部であることがさらに好ましく、0.2乃至50質量部であることが最も好ましい。

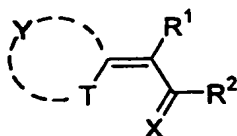
【0068】

(増感色素)

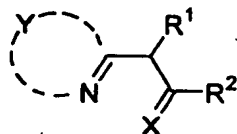
本発明では、下記式(I)または(II)で表される増感色素を用いる。

【0069】

【化8】



(I)



(II)

【0070】

式(I)において、Tは、-S-または-NR³-である。R³は、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基である。

式(I)および(II)において、Yは、隣接するTまたは窒素原子、および隣接する炭素原子と結合して、色素の塩基性核を形成する非金属原子団である。

【0071】

R³のアルキル基は、炭素原子数が1乃至20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であることが好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、イソプロピル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、1-メチルブチル、イソヘキシル、2-エチルヘキシル、2-メチルヘキシル、シクロヘキシル、シクロペンチルおよび2-ノルボルニルが含まれる。炭素原子数が1乃至12の直鎖状アルキル基、炭素原子数が3乃至12の分岐状アルキル基および炭素原子数が5乃至10までの環状のアルキル基がさらに好ましい。

【0072】

置換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アミド基、N-アルキルアミド基、N-アリールアミド基、ウレイド、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-

10

20

30

40

50

N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリールオキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリールオキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N、N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ(-SO₃H)及びその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、スルフィナモイル、N-アルキルスルフィナモイル基、N、N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N、N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル、N-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスホノ(-PO₃H₂)及びその共役塩基基(以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基(-PO₃(-R)₂、R:アルキル基)、ジアリールホスホノ基(-PO₃(-Ar)₂、Ar:アリール基)、アルキルアリールホスホノ基(-PO₃(-R)(-Ar)、R:アルキル基、Ar:アリール基)、モノアルキルホスホノ基(-PO₃H(-R)、R:アルキル基)及びその共役塩基基(以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基(-PO₃H(-Ar)、Ar:アリール基)及びその共役塩基基(以後、アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基(-OPO₃H₂)及びその共役塩基基(以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃(-R)₂、R:アルキル基)、ジアリールホスホノオキシ基(-OPO₃(-Ar)₂、Ar:アリール基)、アルキルアリールホスホノオキシ基(-OPO₃(-R)(-Ar)、R:アルキル基、Ar:アリール基)、モノアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃H(-R)、R:アルキル基)及びその共役塩基基(以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基(-OPO₃H(-Ar)、Ar:アリール基)及びその共役塩基基(以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ、ニトロ、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基およびアルキニル基が含まれる。

【0073】

置換基に含まれるアルキル基は、前述のアルキル基と同様である。

置換基に含まれるアリール基の例には、フェニル、ビフェニル、ナフチル、トリル、キシリル、メシチル、クメニル、クロロフェニル、プロモフェニル、クロロメチルフェニル、ヒドロキシフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、フェノキシフェニル、アセトキシフェニル、ベンゾイロキシフェニル、メチルチオフェニル、フェニルチオフェニル、メチルアミノフェニル、ジメチルアミノフェニル、アセチルアミノフェニル、カルボキシフェニル、メトキシカルボニルフェニル、エトキシフェニルカルボニルフェニル、フェノキシカルボニルフェニル、N-フェニルカルバモイルフェニル、シアノフェニル、スルホフェニル、スルホナトフェニル、ホスホノフェニルおよびホスホナトフェニルが含まれる。

【0074】

ヘテロアリール基は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を少なくとも一つ含有する単環、もしくは多環芳香族環を有することが好ましい。5員または6員環が好ましい。環の例には、フラン環、ピロール環およびピリジン環が含まれる。

【0075】

アルケニル基の例には、ビニル、1-プロペニル、1-ブテニル、シンナミルおよび2-クロロ-1-エテニルが含まれる。

アルキニル基の例には、エチニル、1-プロピニル、1-ブチニルおよびトリメチルシリルエチニルが含まれる。

アシル基は、 G^1-CO- で定義され、 G^1 としては、水素原子、アルキル基または置換基である。アルキル基は、前述のアルキル基と同様であり、アリール基は、上記のアリール基と同様である。

置換基は、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アミド基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ、スルホナト基、スルファモイル、N-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスホノ、ホスホナト基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、アルキルホスホナト基、モノアリールホスホノ基、アリールホスホナト基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基、アリール基およびアルケニル基が好ましい。

【0076】

置換アルキル基に含まれるアルキレン部分は、炭素原子数が1乃至20のアルキレン基が好ましく、炭素原子数が1乃至12の直鎖状アルキレン基、炭素原子数が3乃至12の分岐状アルキレン基または炭素原子数が5乃至10の環状のアルキレン基がさらに好ましい。

【0077】

R^3 として好ましい置換アルキル基の例には、クロロメチル、プロモメチル、2-クロロエチル、トリフルオロメチル、メトキシメチル、メトキシエトキシエチル、アリルオキシメチル、フェノキシメチル、メチルチオメチル、トリルチオメチル、エチルアミノエチル、ジエチルアミノプロピル、モルホリノプロピル、アセチルオキシメチル、ベンゾイルオキシメチル、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル、N-フェニルカルバモイルオキシエチル、アセトアミドエチル、N-メチルベンゾイルアミノプロピル、2-オキソエチル、2-オキソプロピル、カルボキシプロピル、メトキシカルボニルエチル、アリルオキシカルボニルブチル、クロロフェノキシカルボニルメチル、カルバモイルメチル、N-メチルカルバモイルエチル、N、N-ジプロピルカルバモイルメチル、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル、スルホブチル、スルホナトブチル、スルファモイルブチル、N-エチルスルファモイルメチル、N、N-ジプロピルスルファモイルプロピル、N-トリルスルファモイルプロピル、N-メチル-N-(ホスホフェニル)スルファモイルオクチル、ホスホノブチル、ホスホナトヘキシル、ジエチルホスホノブチル、ジフェニルホスホノプロピル、メチルホスホノブチル、メチルホスホナトブチル、トリルホスホノヘキシル、トリルホスホナトヘキシル、ホスホノオキシプロピル、ホスホナトオキシブチル、ベンジル、フェネチル、 α -メチルベンジル、1-メチル-1-フェニルエチル、p-メチルベンジル、シンナミル、アリル、1-プロペニルメチル、2-ブテニル、2-メチルアリル、2-メチルプロペニルメチル、2-プロピニル、2-ブチニルおよび3-ブチニルが含まれる。

【0078】

R^3 として好ましいアリール基は、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成している基またはベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成している基である。好ましいアリール基の例には、フェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、インデニル、アセナフテニルおよびフルオレニルが含まれる。フェニルおよびナフチルがさらに好ましい。

【0079】

R³ として好ましい置換アリール基は、上記アリール基の環を形成する炭素原子上に一価の非金属原子団を置換基として有する基である。好ましい置換基の例には、アルキル基、置換アルキル基および前述した置換アルキル基における置換基の例が含まれる。置換アリール基の例には、ビフェニル、トリル、キシリル、メシチル、クメニル、クロロフェニル、プロモフェニル、フルオロフェニル、クロロメチルフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ヒドロキシフェニル、メトキシフェニル、メトキシエトキシフェニル、アリルオキシフェニル、フェノキシフェニル、メチルチオフェニル、トリルチオフェニル、エチルアミノフェニル、ジエチルアミノフェニル、モルホリノフェニル、アセチルオキシフェニル、ベンゾイルオキシフェニル、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル、アセチルアミノフェニル、N-メチルベンゾイルアミノフェニル、カルボキシフェニル、メトキシカルボニルフェニル、アリルオキシカルボニルフェニル、クロロフェノキシカルボニルフェニル、カルバモイルフェニル、N-メチルカルバモイルフェニル、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル、スルホフェニル、スルホナトフェニル、スルファモイルフェニル、N-エチルスルファモイルフェニル、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル、N-トリルスルファモイルフェニル、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルフェニル、ホスホノフェニル、ホスホナトフェニル、ジエチルホスホノフェニル、ジフェニルホスホノフェニル、メチルホスホノフェニル、メチルホスホナトフェニル、トリルホスホノフェニル、トリルホスホナトフェニル、アリルフェニル、1-プロペニルメチルフェニル、2-ブテニルフェニル、2-メチルアリルフェニル、2-メチルプロペニルフェニル、2-プロピニルフェニル、2-ブチニルフェニルおよび3-ブチニルフェニルが含まれる。

【0080】

式(I)および(II)において、R¹ およびR² は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)または一価の非金属原子団である。一価の非金属原子団の例には、ヒドロキシル、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アミド基、N-アルキルアミド基、N-アリールアミド基、ウレイド、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリールオキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリールオキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリ

ールスルホニル基、スルホ ($-SO_3H$) 及びその共役塩基基 (以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、スルフィナモイル、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスホノ ($-PO_3H_2$) 及びその共役塩基基 (以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基 ($-PO_3(-R)_2$ 、R: アルキル基)、ジアリールホスホノ基 ($-PO_3(-Ar)_2$ 、Ar: アリール基)、アルキルアリールホスホノ基 ($-PO_3(-R)(-Ar)$ 、R: アルキル基、Ar: アリール基)、モノアルキルホスホノ基 ($-PO_3H(-R)$ 、R: アルキル基) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基 ($-PO_3H(-Ar)$ 、Ar: アリール基) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基 ($-OPO_3H_2$) 及びその共役塩基基 (以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-OPO_3(-R)_2$ 、R: アルキル基)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3(-Ar)_2$ 、Ar: アリール基)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3(-R)(-Ar)$ 、R: アルキル基、Ar: アリール基)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-OPO_3H(-R)$ 、R: アルキル基) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3H(-Ar)$ 、Ar: アリール基) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ、ニトロ、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基およびアルキニル基が含まれる。各基のより具体的な例は、R³ に関して説明した例と同様である。

【0081】

式 (I) および (II) において、R¹ および R² は、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。酸性核を形成する色素としては、メロシアニン色素が好ましい。メロシアニン色素の酸性核については、各種参考文献、例えば、L. G. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5326-5358 (1951) に記載がある。

【0082】

酸性核の例には、1, 3-ジカルボニル核 (例、1, 3-インダンジオン、1, 3-シクロヘキサジオン、5, 5-ジメチルシクロヘキサジオン、1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン)、ピラゾリノン核 (例、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン)、イソオキサゾリノン核 (例、3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オン)、オキシインドール核 (例、1-アルキル-2, 3-ジヒドロ-2-オキシインドール)、2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核、例えば、バルビツル酸または2-チオバルビツル酸およびそのN置換誘導体 (例、1, 3-ジエチルバルビツル酸、1, 3-ジエチル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジブチルバルビツル酸、1, 3-ジブチル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジフェニルバルビツル酸、1, 3-ジフェニル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジメトキシカルボニルメチルバルビツル酸、1, 3-ジメトキシカルボニルメチル-2-チオバルビツル酸)、2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核、例えば、ローダニンおよびそのN置換誘導体 (例、3-メチルローダニン、3-エチルローダニン、3-フェニルローダニン、3-アリルローダニン、3-ベンジルローダニン、3-カルボキシメチルローダニン、3-カルボキシエチルローダニン、3-メトキシカルボニルメチルローダニン、3-ヒドロキシエチルローダニン、3-モルフォリノエチルローダニン)、2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン核、すなわち、2-チオ-2, 4-(3H, 4H)-オキサゾールジオン核 (例、2-エチル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン)、チアナフテノン核 (例、3(2H)-チアナフテノン、3(2H)-チ

10

20

30

40

50

アナフテノン-1, 1-ジオキサイド)、2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核(例、3-エチル-2-チオ2, 5-チアゾリジンジオン)、2, 4-チアゾリジンジオン核(例、2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン)、チアゾリジノン核(例、4-チアゾリジノン、3-エチル-4-チアゾリジノン、2-エチルメルカプト-4-チアゾリジノン、2-メチルフェニルアミノ-4-チアゾリジノン)、2-イミノ-2-オキサゾリン-4-オン核、すなわち、擬ヒダントイン核、2, 4-イミダゾリジンジオン核、すなわち、ヒダントイン核(例、2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジオン、1, 3-ジエチル-2, 4-イミダゾリジンジオン)、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン核、すなわち、チオヒダントイン核(例、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、1, 3-ジエチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン)、イミダゾリン-5-オン核(例、2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン)、フラン-5-オン核、4-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジノン核(例、N-メチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジノン、N-メチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン、N-ブチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン)、4-ヒドロキシ-2H-ピラン-2-オン核(例、4-ヒドロキシクマリン)、チオインドキシル核(例、5-メチルチオインドキシル)が含まれる。酸性核は、置換基を有してもよい。

【0083】

式(I)および(II)において、Xは、酸素原子、硫黄原子または $=NR^4$ である。 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子または一価の非金属原子団である。 R^4 は、具体的には、上記 R^1 および R^2 と同様である。

【0084】

式(I)および(II)において、Yは、T又は窒素原子および、隣接する炭素原子と結合して、複素環を形成する非金属原子団である。形成する複素環は、5員、6員または7員の含窒素又は含硫黄複素環が好ましい。複素環は、5員環または6員環がさらに好ましい。

【0085】

含窒素複素環は、メロシアニン色素における塩基性核と同様であることが好ましい。メロシアニン色素における塩基性核については、各種参考文献、例えば、L. G. Brook et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5326-5358(1951)に記載がある。含窒素複素環の例には、チアゾールおよびその誘導体(例、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、4, 5-ジ(p-メトキシフェニルチアゾール)、4-(2-チエニル)チアゾール)、ベンゾチアゾールおよびその誘導体(例、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール)、ナフトチアゾールおよびその誘導体(例、ナフト[1, 2]チアゾール、ナフト[2, 1]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 1]チアゾール、5-エトキシナフト[2, 1]チアゾール、8-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、7-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、等)、チアナフテノー7', 6', 4, 5-チアゾール類(例えば、4'-メトキシチアナフテノー7', 6', 4, 5-チアゾール)、オキサゾールおよびその誘導体(例、4-メチルオキサゾール、5

10

20

30

40

50

ーメチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール)、ベンゾオキサゾールおよびその誘導体(例、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール)、ナフトオキサゾール(例、ナフト[1, 2]オキサゾール、ナフト[2, 1]オキサゾール)およびその誘導体、セレナゾールおよびその誘導体(例、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール)、ベンゾセレナゾールおよびその誘導体(例、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール)、ナフトセレナゾール(例、ナフト[1, 2]セレナゾール、ナフト[2, 1]セレナゾール)およびその誘導体、チアゾリンおよびその誘導体(例、4-メチルチアゾリン)、2-キノリンおよびその誘導体(例、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン)、4-キノリンおよびその誘導体(例、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン)、1-イソキノリンおよびその誘導体(例、3, 4-ジヒドロイソキノリン)、3-イソキノリンおよびその誘導体、ベンズイミダゾールおよびその誘導体(例、1, 3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール)、3, 3-ジアルキルインドレニン(例、3, 3-ジメチルインドレニン)およびその誘導体(例、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン)、2-ピリジンおよびその誘導体(例、5-メチルピリジン)、4-ピリジンおよびその誘導体が含まれる。

【0086】

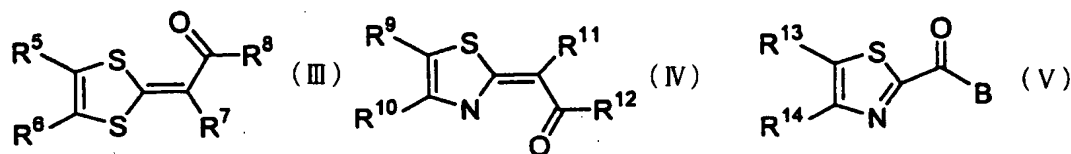
含硫黄複素環は、特定の色素(例えば、特開平3-296759号公報記載)におけるジチオール部分構造と同様であることが好ましい。

ジチオールの例には、ベンゾジチオールおよびその誘導体(例、5-tert-ブチルベンゾジチオール、5-メチルベンゾジチオール)、ナフトジチオール(例、ナフト[1, 2]ジチオール、ナフト[2, 1]ジチオール)およびその誘導体、他のジチオール(例、4, 5-ジメチルジチオール、4-フェニルジチオール、4-メトキシカルボニルジチオール、4, 5-ジメトキシカルボニルベンゾジチオール、4, 5-ジトリフルオロメチルジチオール、4, 5-ジシアノジチオール、4-メトキシカルボニルメチルジチオール、4-カルボキシメチルジチオール)が含まれる。

増感色素は、下記式(III)、(IV)または(V)で表されることが特に好ましい。

【0087】

【化9】



【0088】

上記式(III)、(IV)および(V)において、 $R^5 \sim R^{14}$ がそれぞれ表す非金属原子団、及び R^7 と R^8 又は R^{11} と R^{12} が互いに結合して形成することができる色素の酸性核は、 R^1 および R^2 について述べた非金属原子団および酸性核と同様

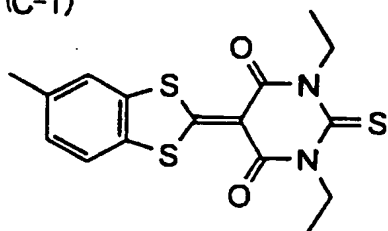
である。

式 (V) において、B が表す置換基を有していてもよい芳香族環は、上記 R^3 で述べた置換基を有していてもよいアリール基と同様である。また、B が表す置換基を有していてもよいヘテロ環は、上記 R^3 で述べたヘテロアリール基と同様である。

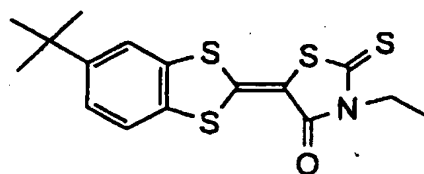
【0089】

【化10】

(C-1)

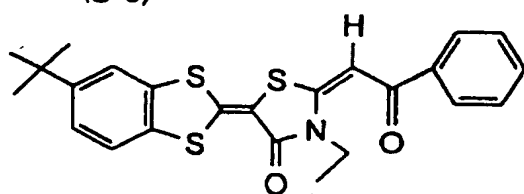


(C-2)

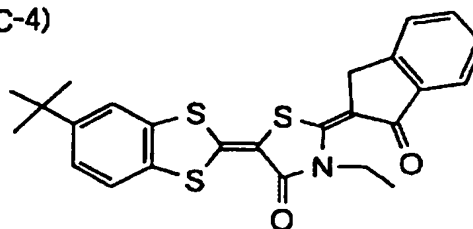


10

(C-3)

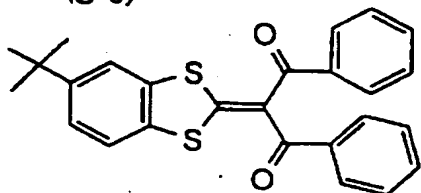


(C-4)

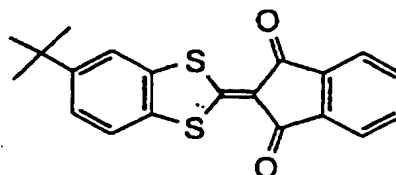


20

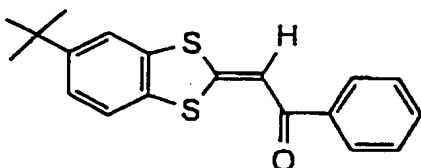
(C-5)



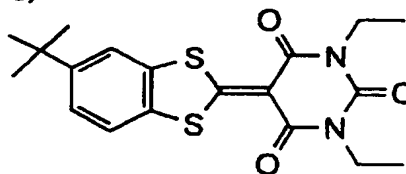
(C-6)



(C-7)

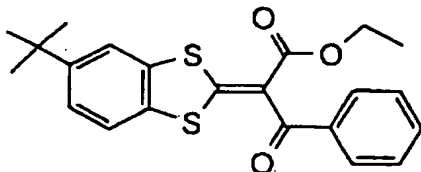


(C-8)

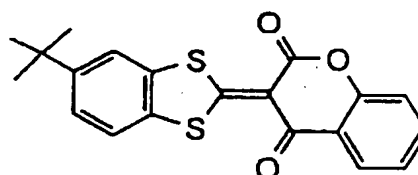


30

(C-9)

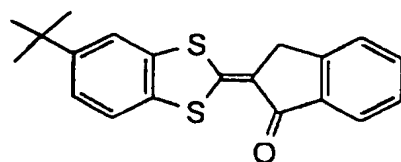


(C-10)

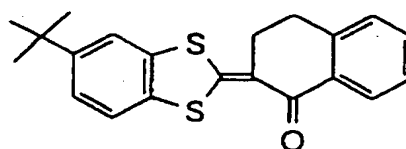


40

(C-11)



(C-12)

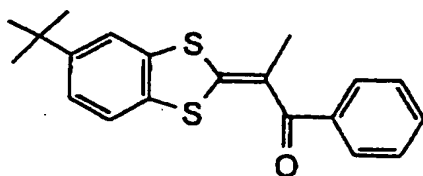


【0090】

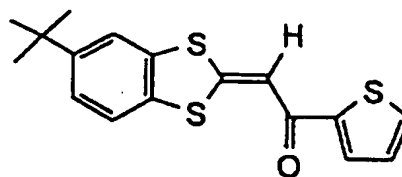
50

【化 1 1】

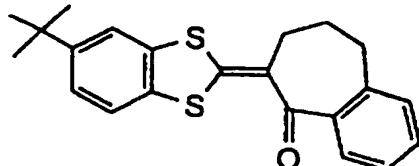
(C-13)



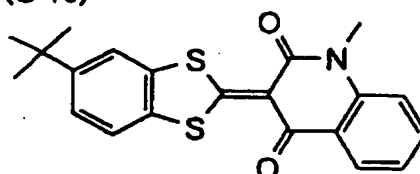
(C-14)



(C-15)

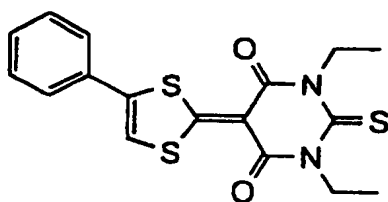


(C-16)

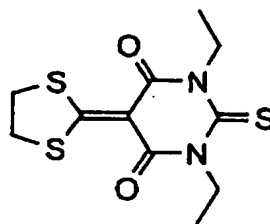


10

(C-17)

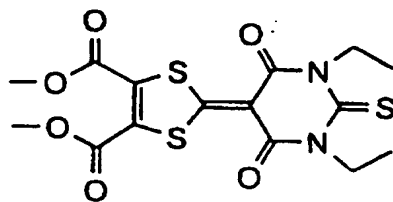


(C-18)

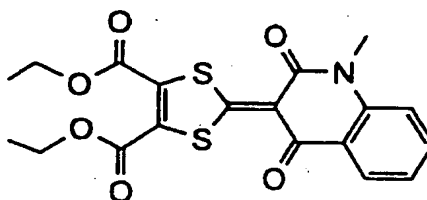


20

(C-19)

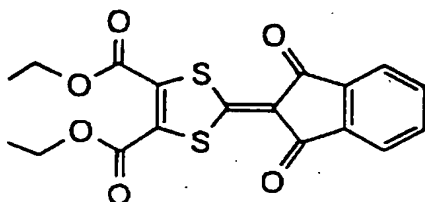


(C-20)

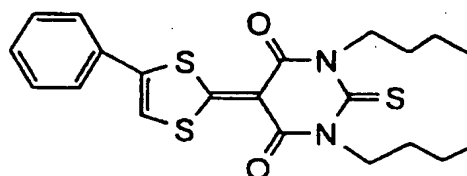


30

(C-21)



(C-22)

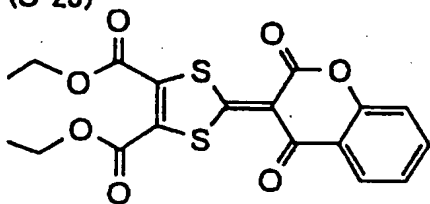


40

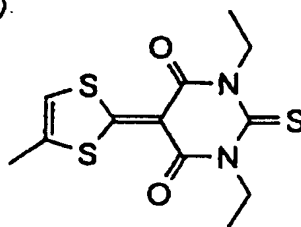
【 0 0 9 1】

【化 1 2】

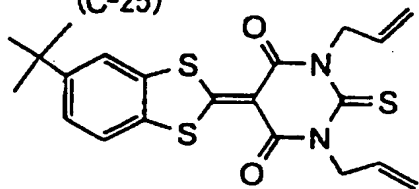
(C-23)



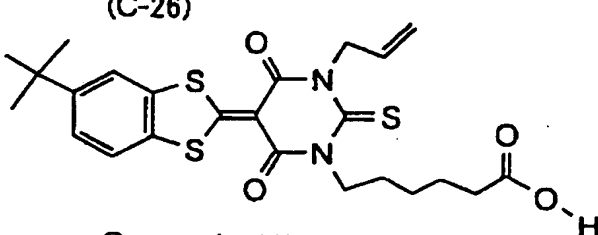
(C-24)



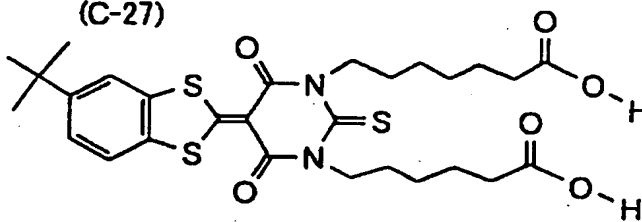
(C-25)



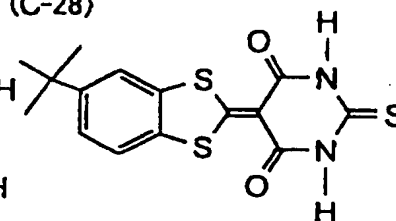
(C-26)



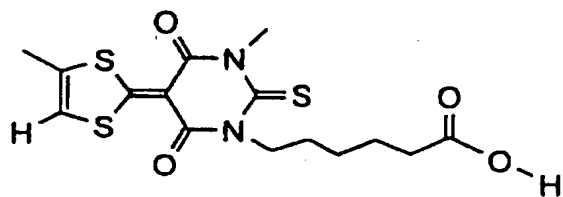
(C-27)



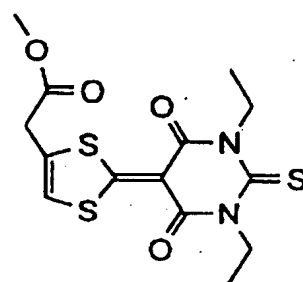
(C-28)



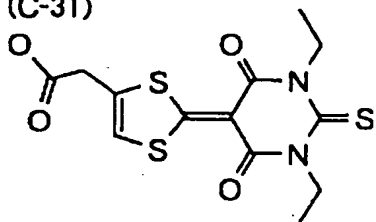
(C-29)



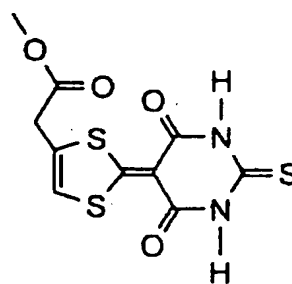
(C-30)



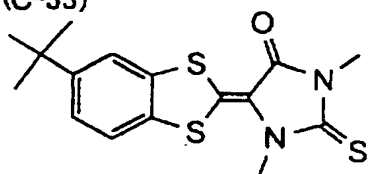
(C-31)



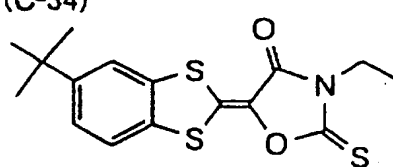
(C-32)



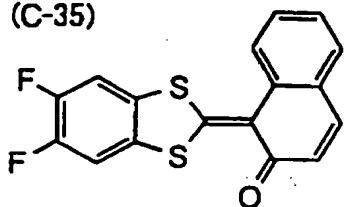
(C-33)



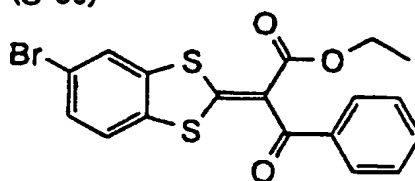
(C-34)



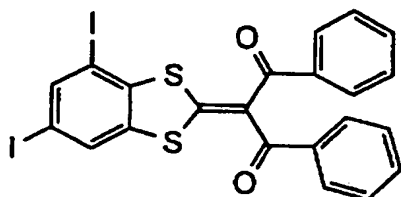
(C-35)



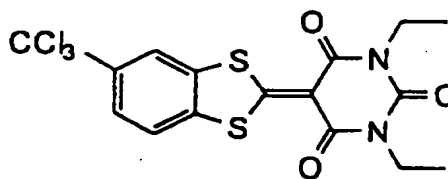
(C-36)



(C-37)

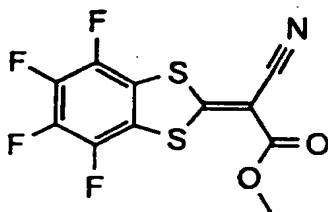


(C-38)

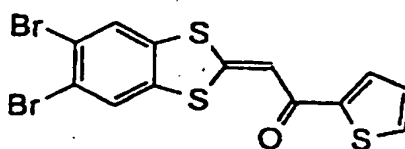


10

(C-39)

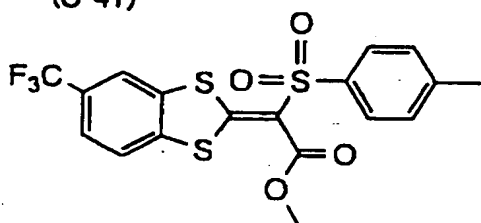


(C-40)

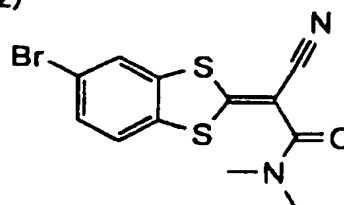


20

(C-41)

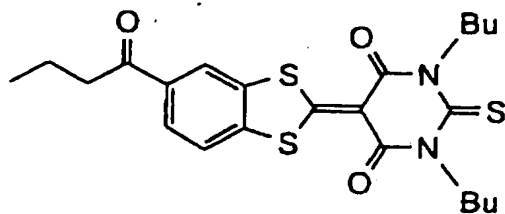


(C-42)

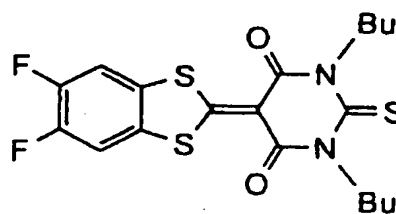


30

(C-43)



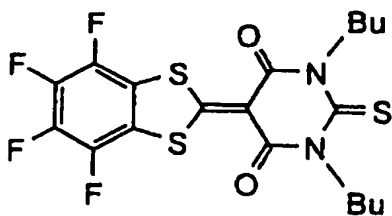
(C-44)



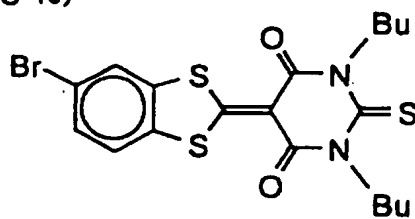
【 0 0 9 3 】
【 化 1 4 】

40

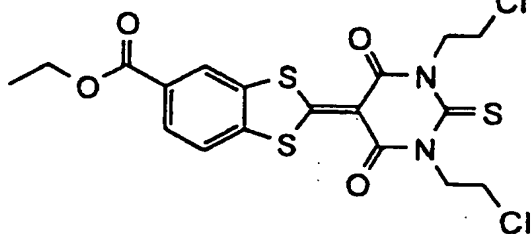
(C-45)



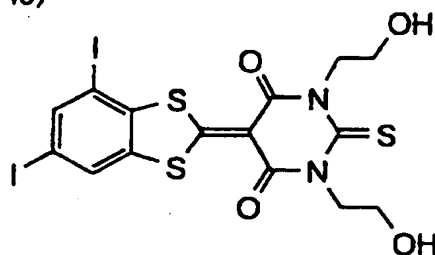
(C-46)



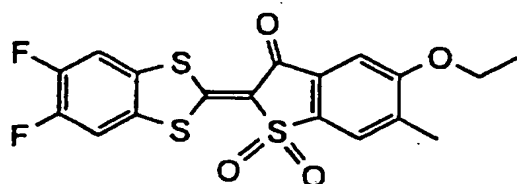
(C-47)



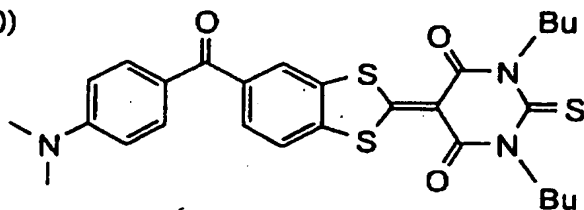
(C-48)



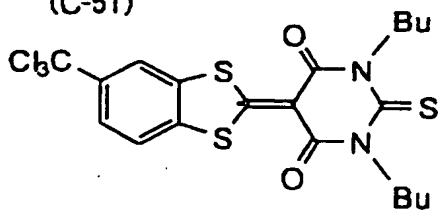
(C-49)



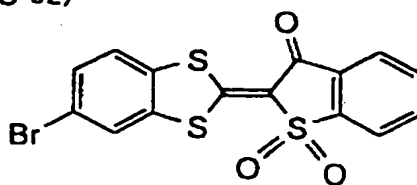
(C-50)



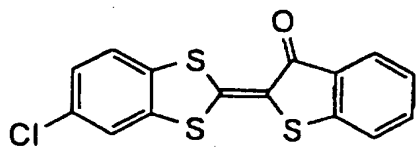
(C-51)



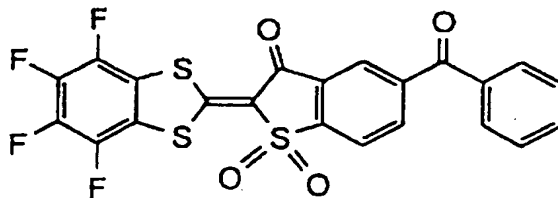
(C-52)



(C-53)



(C-54)



【 0 0 9 4 】

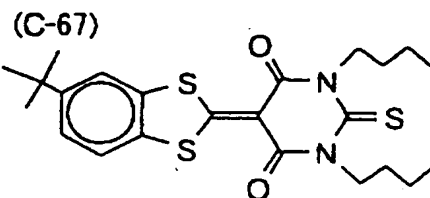
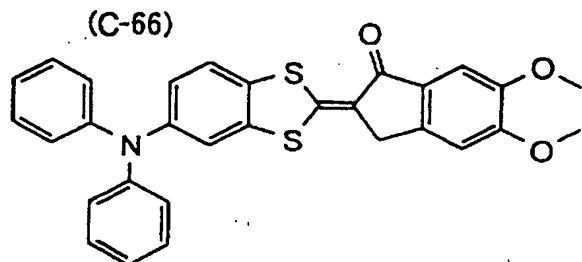
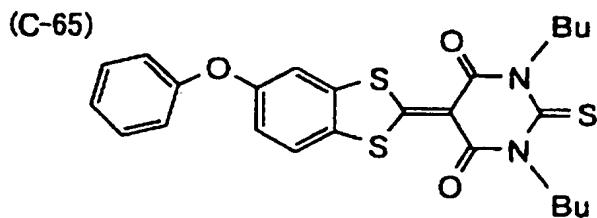
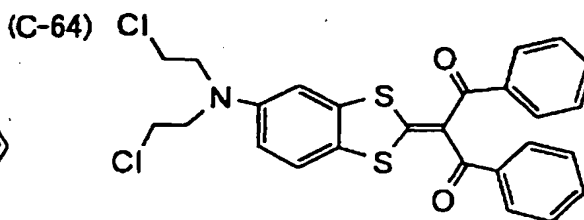
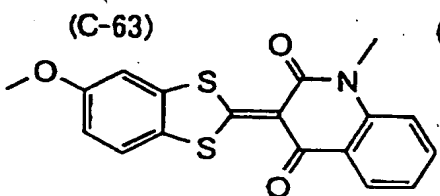
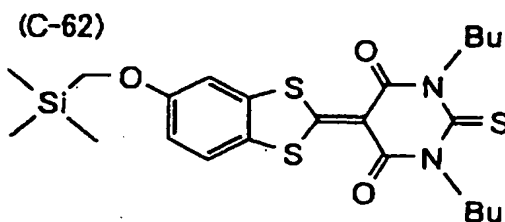
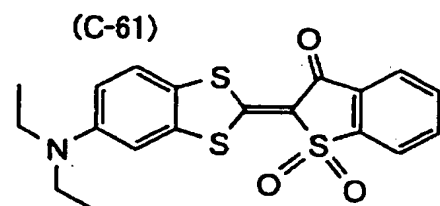
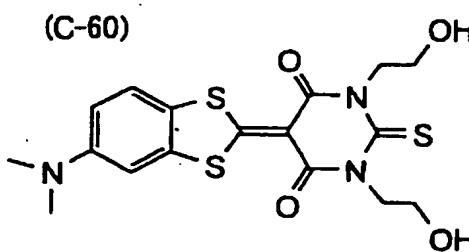
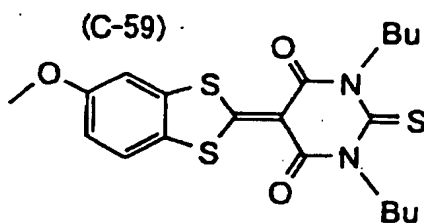
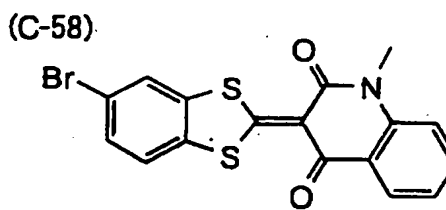
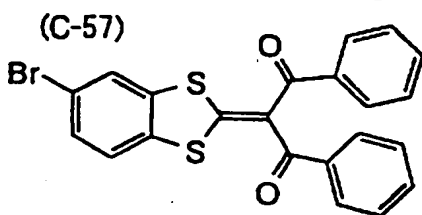
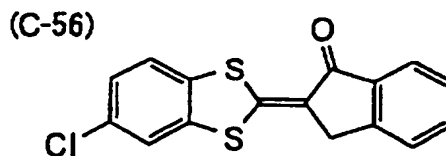
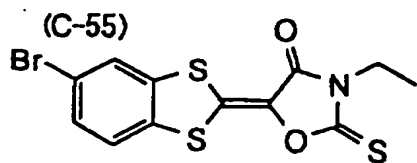
【 化 1 5 】

10

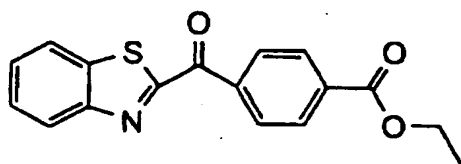
20

30

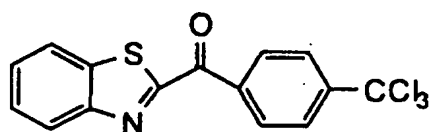
40



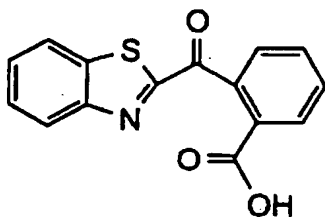
(D-1)



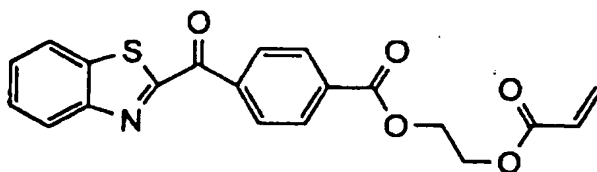
(D-2)



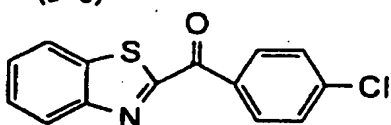
(D-3)



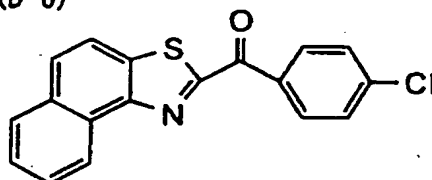
(D-4)



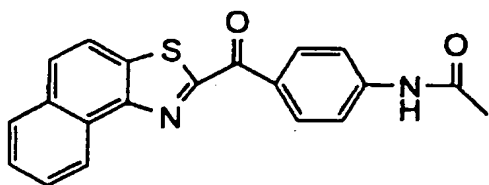
(D-5)



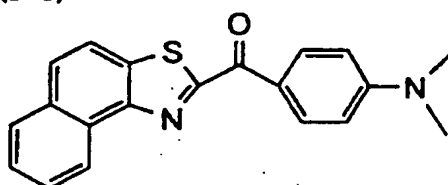
(D-6)



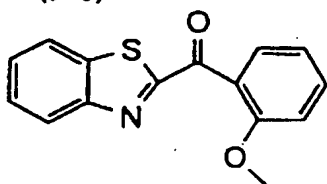
(D-7)



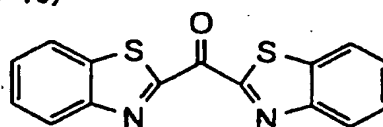
(D-8)



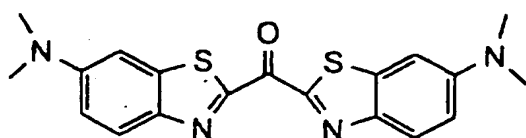
(D-9)



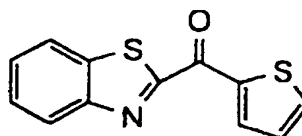
(D-10)



(D-11)



(D-12)



【 0 0 9 6 】
【 化 1 7 】

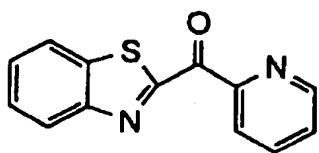
10

20

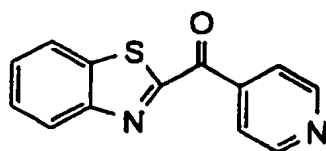
30

40

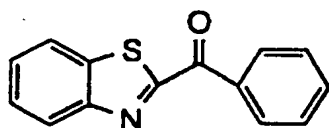
(D-13)



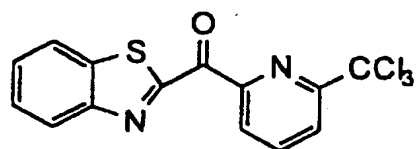
(D-14)



(D-15)

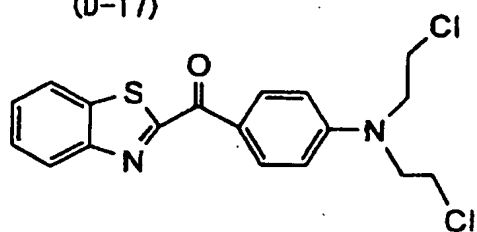


(D-16)

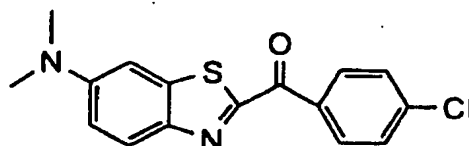


10

(D-17)

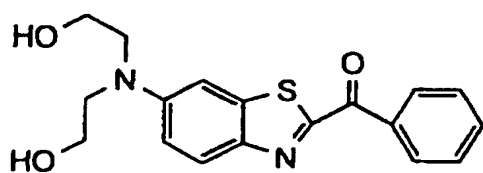


(D-18)

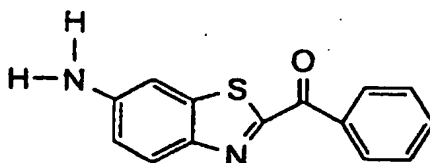


20

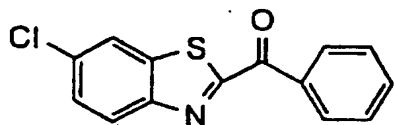
(D-19)



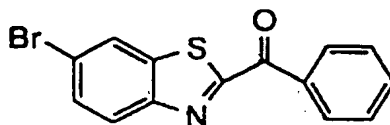
(D-20)



(D-21)

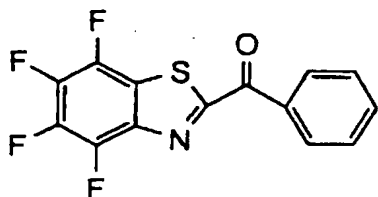


(D-22)

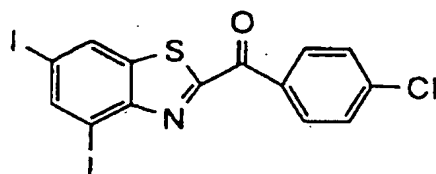


30

(D-23)



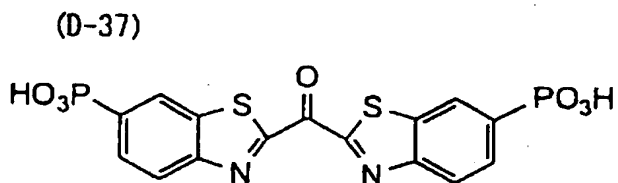
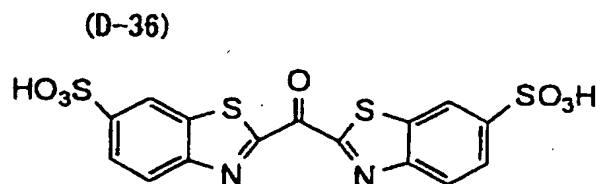
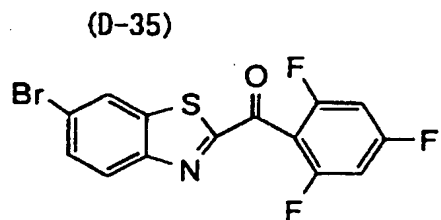
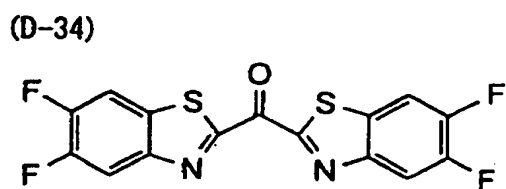
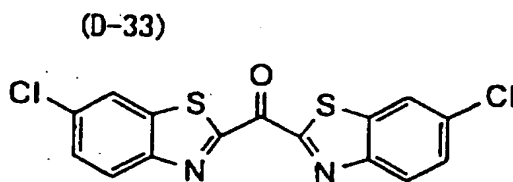
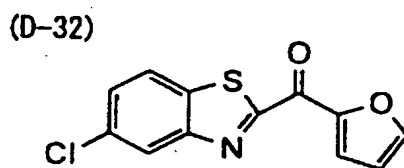
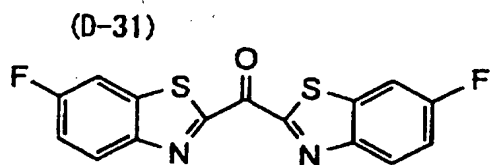
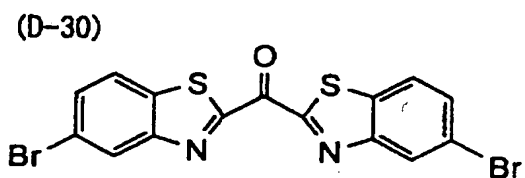
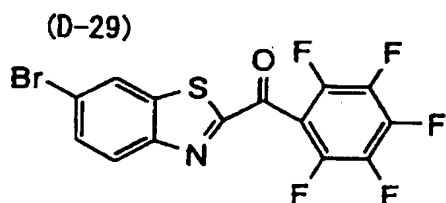
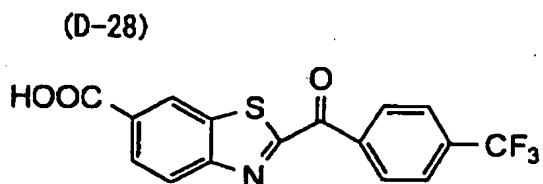
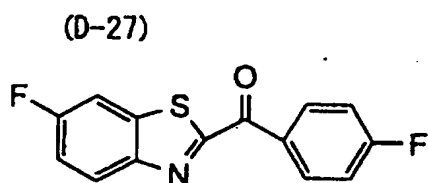
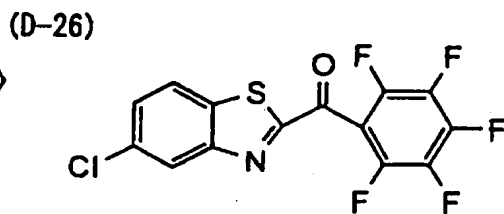
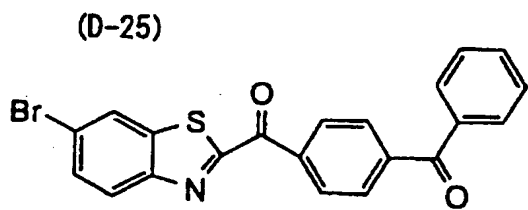
(D-24)



40

【 0 0 9 7 】

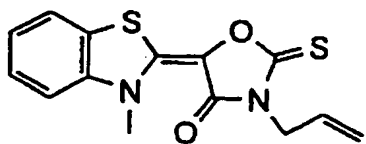
【 化 1 8 】



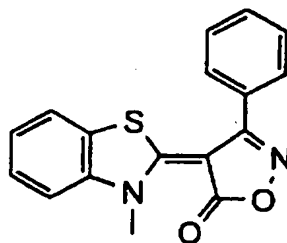
【 0 0 9 8 】

【 化 1 9 】

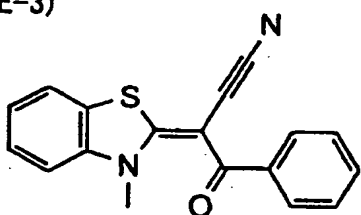
(E-1)



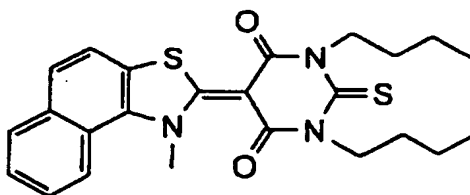
(E-2)



(E-3)

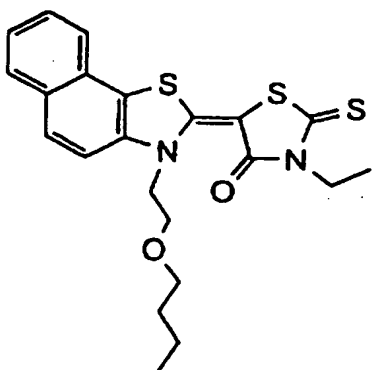


(E-4)

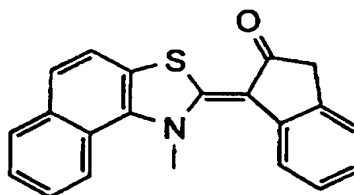


10

(E-5)

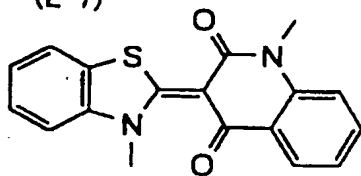


(E-6)

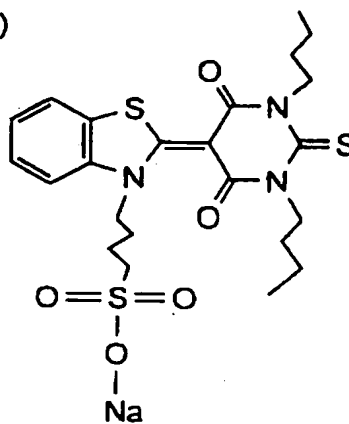


20

(E-7)



(E-8)

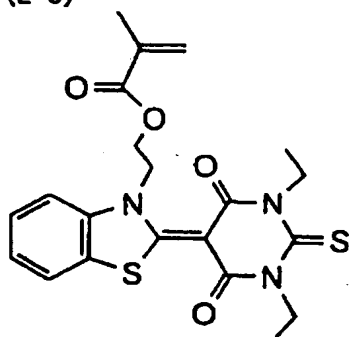


30

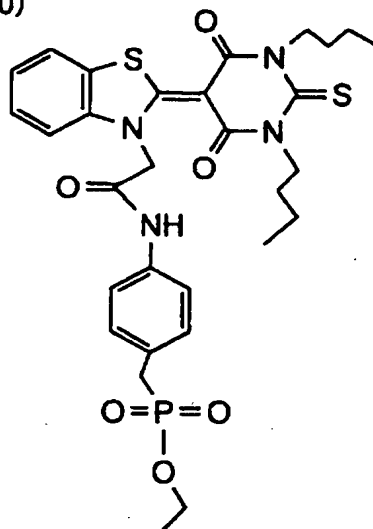
40

【 0 0 9 9 】
【 化 2 0 】

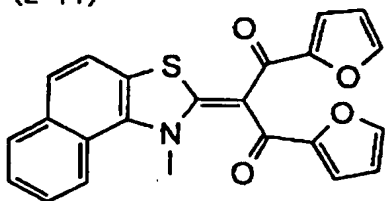
(E-9)



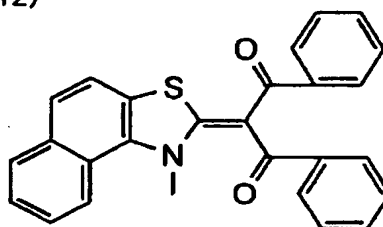
(E-10)



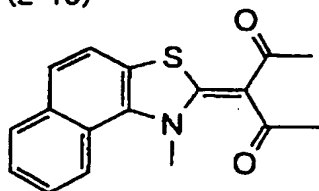
(E-11)



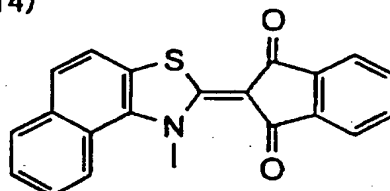
(E-12)



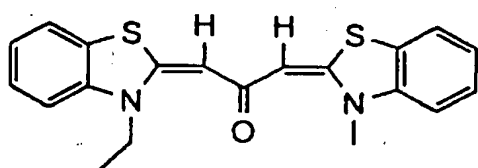
(E-13)



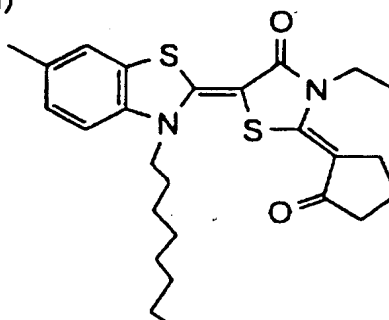
(E-14)



(E-15)



(E-16)



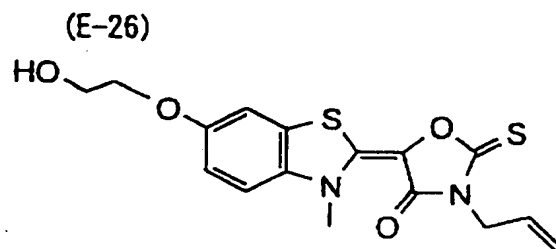
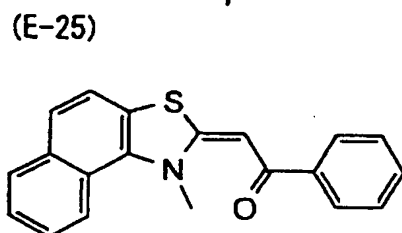
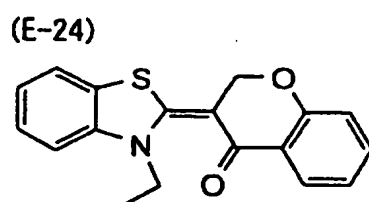
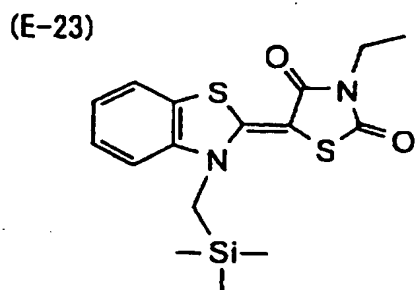
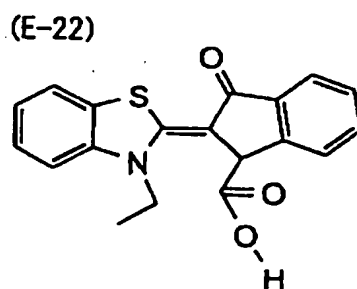
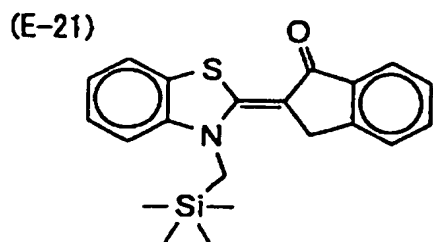
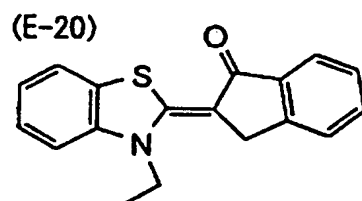
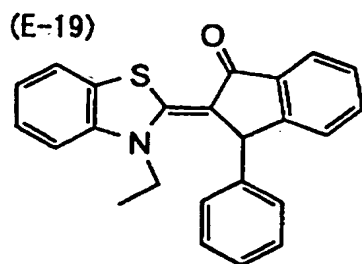
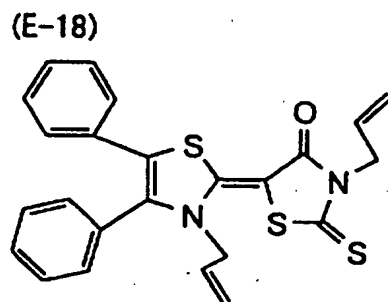
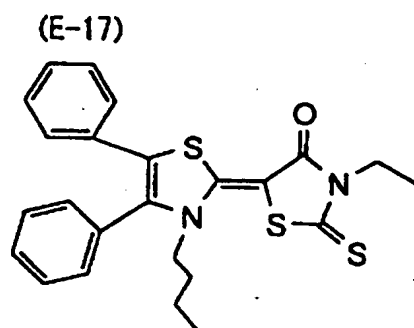
【 0 1 0 0 】
【 化 2 1 】

10

20

30

40



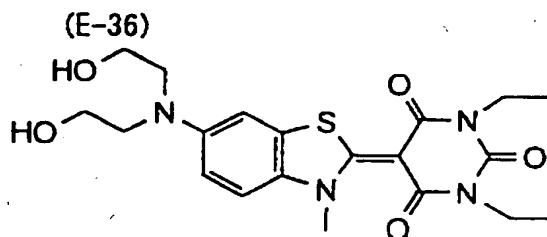
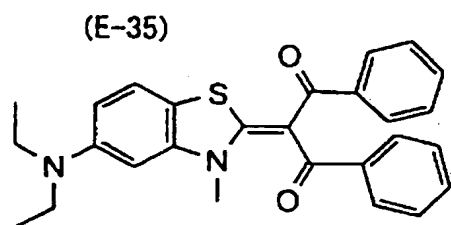
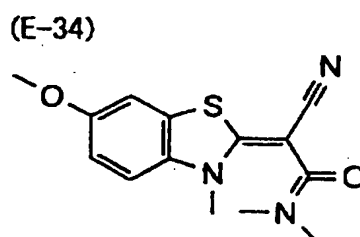
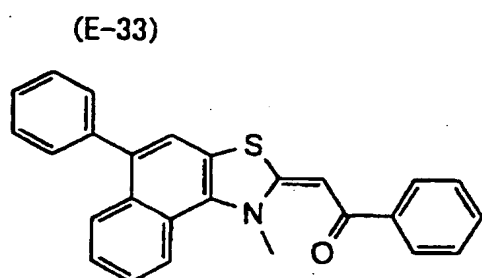
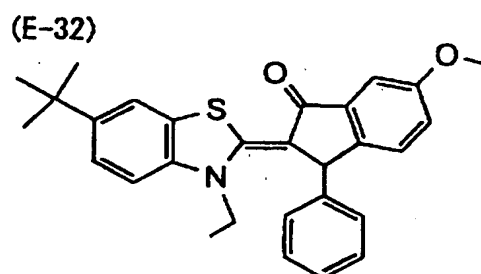
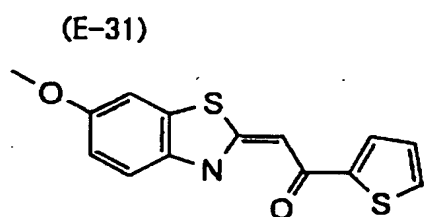
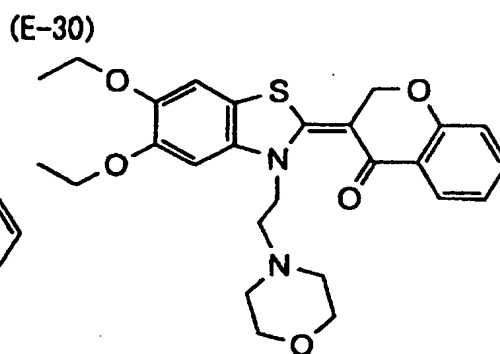
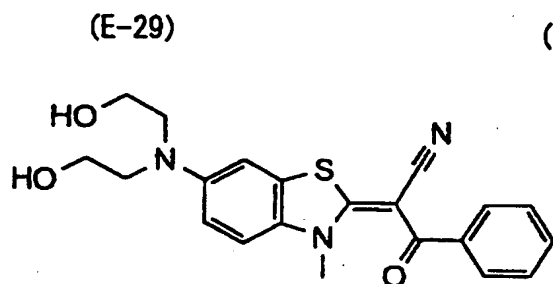
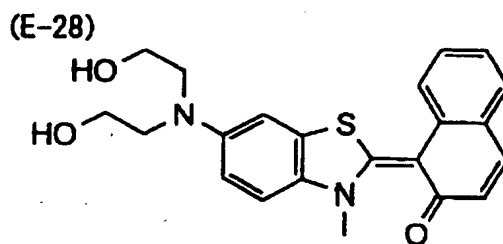
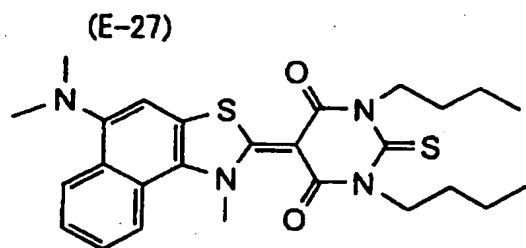
【 0 1 0 1 】
【 化 2 2 】

10

20

30

40



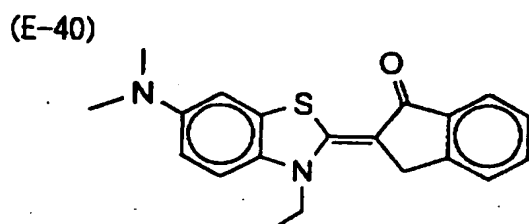
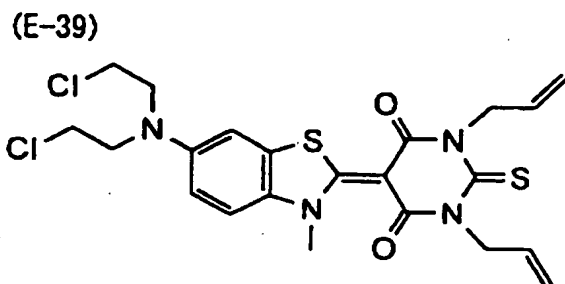
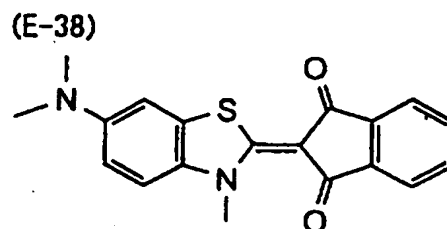
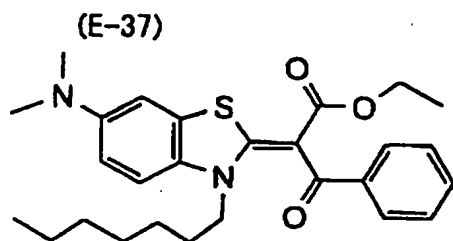
【 0 1 0 2 】
【 化 2 3 】

10

20

30

40



10

20

【0103】

式(I)～(V)で表される増感色素は、公知の合成方法を参照して、合成することができる。

例えば、式(I)で表される増感色素は、特開平2-244050号公報あるいは特公平6-97339号公報の記載を参照して合成することができる。式(II)および(V)

30

で示される色素は、特公平2-30321号公報の記載を参照して合成できる。また、式(III)および(IV)で表される増感色素は、F. M. ヘイマーら著、「ザ・シアニン・ダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ」(F. M. Hamer et al., "The Cyanine Dyes and Related Compounds")第511～611頁(1964年)に記載された方法、KAI ARN E JENSEN および LARS HENRIKSENらがACTA CHEMICA SCANDINAVICA 22巻1107～1128頁(1968年)、あるいは特許第2552550号公報に記載の方法を参照して合成することができる。

【0104】

増感色素に化学修飾を行い、画像形成層の特性を改良してもよい。例えば、増感色素と、付加重合性化合物構造(例えば、アクリロイル基やメタクリロイル基)とを、共有結合、イオン結合あるいは水素結合により結合させることで、露光膜の高強度化や、露光後の膜からの色素の不要な析出抑制を行うことができる。また、増感色素と後述のチタノセン化合物やその他のラジカル発生パートとの結合により、重合開始剤の濃度の低い状態での感光性を著しく高めることができる。ラジカル発生パートには、還元分解性部位(例えば、ハロゲン化アルキル、オニウム、過氧化物、ビイミダゾール、オニウム、ビイミダゾール)と、酸化解裂性部位(例、ボレート、アミン、トリメチルシリルメチル、カルボキシメチル、カルボニル、イミン)とが含まれる。

40

増感色素に親水性部位を導入し、画像形成層のアルカリ水系現像液への処理適性を高めることもできる。親水性部位には、酸基(例、カルボキシル基並びにそのエステル、スルホ

50

ン酸基並びにそのエステル)もしくは極性基(例、エチレンオキサイド基)が含まれる。エステル型の親水性基は、画像形成層中では比較的疎水的構造を有するため相溶性に優れ、かつ、現像液中では、加水分解により酸基を生成し、親水性が増大するという特徴を有する。

【0105】

画像形成層中での相溶性向上あるいは結晶析出抑制のために、増感色素に置換基を導入することもできる。例えば、ある種の感光系では、不飽和基(例、アリール基、アリル基)の導入が、相溶性向上に非常に有効である場合がある。また、分岐アルキル構造を導入して、色素 π 平面間に立体障害を生じさせることで、結晶析出を著しく抑制できる。また、ホスホン酸基、エポキシ基あるいはトリアルコキシシリル基の導入により、金属や金属酸化物等の無機物への密着性を向上させることもできる。目的に応じ、増感色素をポリマーとして使用することもできる。

【0106】

二種類以上の増感色素を併用することで、画像形成層への相溶性を高めることができる。増感色素の選択は、感光性の他、使用する光源の発光波長でのモル吸光係数が重要な因子である。モル吸光係数の大きな色素を使用する事により、色素の添加量は比較的少なくできるので、経済的である。モル吸光係数の大きな色素は、画像形成層の膜物性の点からも有利である。

画像形成層の感光性、解像度や、露光膜の物性は、光源波長での吸光度に大きな影響を受ける。従って、光源波長での吸光度を考慮して、増感色素の添加量を適宜選択する。例えば、吸光度が0.1以下の低い領域では感度が低下する。また、ハレーションの影響により低解像度となる。ただし、例えば5 μ m以上の厚い膜を硬化せしめる目的に対しては、この様な低い吸光度の方がかえって硬化度を上げられる場合もある。また、吸光度が3以上の様な高い領域では、画像形成層表面で大部分の光が吸収され、より内部での硬化が阻害される。すなわち、膜強度および基板密着性の不十分な印刷版になる。平版印刷版は、比較的薄い膜厚で使用することが普通である。従って、増感色素の添加量は、画像形成層の吸光度が0.1から1.5の範囲、好ましくは0.25から1の範囲となるように調整することが好ましい。平版印刷版として利用する場合、画像形成層成分100質量部に対し、0.05乃至30質量部が好ましく、0.1乃至20質量部がさらに好ましく、0.2乃至10質量部が最も好ましい。

【0107】

(増感助剤)

画像形成層は、さらに増感助剤を含むことができる。増感助剤としては、水素供与性化合物が好ましい。水素供与性化合物は、チオール(例、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール)またはアミン(例、N-フェニルグリシン、N,N-ジアルキルアミノ芳香族アルキルエステル)が好ましい。

【0108】

(バインダー)

画像形成層は、ポリマーをバインダーとして含むことが好ましい。

ポリマーは、酸性基を有することが好ましい。酸性基を有するポリマーをバインダーとして用いることで、画像形成層の未露光部を、アルカリ性現像液に溶解または膨潤させて、容易に除去することができる。

酸性基は、カルボキシルが好ましい。カルボキシルは、プロトンが解離していても、対イオンと共に塩の状態であってもよい。二つのカルボキシルが環状無水物の状態で結合してもよい。カルボキシルを側鎖に有するポリマーについては、特公昭54-34327号、同58-12577号、同54-25957号、特開昭54-92723号、同59-44615号、同59-53836号、同59-71048号の各公報に記載がある。

ポリマーの主鎖としては、炭化水素(ポリオレフィン)が好ましい。

炭化水素主鎖とカルボキシルとを有するポリマーとしては、不飽和脂肪酸(例、アクリル

10

20

30

40

50

酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、部分エステル化マレイン酸)の重合体または共重合体が好ましい。

共重合体は、酸性基を有する繰り返し単位に加えて、芳香族基を有する繰り返し単位(例えば、ベンジル(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位)や、エチレン性不飽和基を有する繰り返し単位(例えば、アリル(メタ)アクリレートから誘導される繰り返し単位)を含むことができる。

【0109】

セルロースに酸性基を導入したセルロース誘導体も、酸性基を有するポリマーバインダーとして用いることができる。

酸性基を有するポリマーバインダーに加えて、他の水溶性ポリマー(例、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド)を用いてもよい。

画像形成層の皮膜強度を改善する目的で、アルコール可溶性ポリアミドや2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテルを添加してもよい。

また、ポリウレタン樹脂(特公平7-120040号、同7-120041号、同7-120042号、同8-12424号、特開昭63-287944号、同63-287947号、特開平1-271741号、同11-352691号の各公報に記載)を、画像形成層に添加してもよい。

【0110】

画像形成層に添加するポリマーは、側鎖に反応性官能基を導入することにより、重合性化合物と共に硬化させて、画像形成層の皮膜強度を改善することができる。反応性官能基には、ラジカル付加重合性反応基、光重合性官能基および極性官能基が含まれる。ラジカル付加重合性反応基の例には、エチレン性不飽和結合、アミノ、エポキシ、ヒドロキシル、ホスホノ、ホスホノオキシ、カルバモイル、イソシアネート、ウレイド、ウレイレン、スルホおよびアンモニオ基が含まれる。光重合性官能基の例には、チオール、ハロゲン原子、トリアジンおよびオニウム塩が含まれる。極性官能基の例には、カルボキシルおよびイミドが含まれる。ラジカル付加重合性反応基が好ましく、エチレン性不飽和結合が特に好ましい。

【0111】

バインダーポリマーは、5000乃至30万の質量平均分子量を有することが好ましい。酸性基を有するバインダーポリマーは、20乃至200の酸価を有することが好ましい。バインダーポリマーは、画像形成層中に、10乃至90質量%の範囲で含まれることが好ましく、30乃至80質量%の範囲で含まれることがさらに好ましい。

また、エチレン性不飽和重合性化合物/バインダーポリマーの質量比は、1/9乃至9/1の範囲であることが好ましく、2/8乃至8/2の範囲であることがさらに好ましく、3/7乃至7/3の範囲であることが最も好ましい。

【0112】

(他の画像形成層添加剤)

画像形成層は、少量の熱重合禁止剤を含むことができる。熱重合禁止剤の例には、ハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩およびN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が含まれる。熱重合禁止剤の添加量は、画像形成層の0.01乃至5質量%の範囲であることが好ましい。

酸素による重合阻害を防止するため、高級脂肪酸(例、ベヘン酸)や高級脂肪酸アミド(例、ベヘン酸アミド)を画像形成層に添加してもよい。画像形成層の塗布液に高級脂肪酸またはその誘導体を添加すると、塗布後の乾燥の過程で画像形成層の表面に高級脂肪酸またはその誘導体が偏在して、空気中の酸素が画像形成層に浸透することが防止される。高級脂肪酸またはその誘導体の添加量は、画像形成層の0.5乃至10質量%が好ましい。

【0113】

画像形成層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、顔料および染料のいずれも用いることができる。顔料の例には、フタロシアニン顔料（例、C. I. Pigment Blue 15:3、15:4、15:6）、アゾ顔料、カーボンブラックおよび二酸化チタンが含まれる。染料の例には、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン染料およびシアニン染料が含まれる。着色剤の添加量は、画像形成層の0.5乃至20質量%が好ましい。

硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤または可塑剤（例、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート）を添加してもよい。無機充填剤または可塑剤の添加量は、画像形成層の10質量%以下が好ましい。

10

【0114】

（画像形成層の形成）

画像形成層は、各成分を溶媒に溶解した塗布液を、親水性支持体または中間層の上に塗布して形成する。

溶媒は、有機溶媒が好ましい。有機溶媒の例には、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール）、炭化水素（例、シクロヘキサン、トルエン）、エステル（例、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル）、ハロゲン化炭化水素（例、エチレンジクロライト）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル）、アルコール（例、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール）、アミド（例、N,N-ジメチルホルムアミド）およびスルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）が含まれる。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

20

30

【0115】

塗布液中の固形分濃度は、1乃至50質量%が好ましい。

塗布液には、界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤の添加量は、塗布後の画像形成層中の乾燥質量で、0.1乃至10 g/m² が好ましく、0.3乃至5 g/m² がさらに好ましく、0.5乃至3 g/m² が最も好ましい。

【0116】

〔オーバーコート層〕

画像形成層の上にオーバーコート層を設けることができる。オーバーコート層は、一般に、酸素（重合禁止作用を有する）が、画像形成層に浸透することを防止する目的で、酸素遮断性保護層として設けられる。

40

オーバーコート層は、水溶性ポリマーを用いて形成することが好ましい。水溶性ポリマーは、炭化水素（ポリオレフィン）を主鎖として、親水性官能基（例、ヒドロキシル、カルボキシル）を有するポリマーであることが好ましい。オーバーコート層の水溶性ポリマーは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルクロロアセテート、ポリビニルプロピオネート、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、アラビアゴムおよびそれらの部分変性ポリマーが好ましく、ポリビニルアルコールおよびその部分変性（例えば、部分エステル、部分エーテル、部分アセタール）ポリマーが特に好ましい。酸素遮断の目的では、ケン化度が高い（好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上のケン化度を有する）ポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコ

50

ールの重合度は、300乃至2400の範囲が好ましい。

【0117】

オーバーコート層の塗布液の溶媒は、水または水と有機溶媒との混合溶媒が好ましい。有機溶媒は、アルコール（例、メタノール、エタノール）またはケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）が好ましい。

塗布液中の固形分濃度は、1乃至20質量%が好ましい。

塗布液には、界面活性剤や水溶性可塑剤を添加してもよい。水溶性可塑剤の例には、プロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリンおよびソルビトールが含まれる。

オーバーコート層の塗布量は、乾燥後の質量で0.1乃至15 g/m² が好ましく、1.0乃至5.0 g/m² がさらに好ましい。

【0118】

〔バック層〕

親水性支持体の画像形成層とは反対側の面に、バック層を設けることができる。

バック層は、現像液に対するアルミニウム支持体の溶出を防止する目的で設けることができる。バック層は、一般に、構成成分（例えば、有機ポリマー）の薄層塗布によって設ける。

また、平版印刷原版の表面と裏面との接着防止、あるいは裏面と（表面と裏面との間に挟む）合紙との接着防止の目的で、バック層を設けることもできる。接着防止のためのバック層は、滑剤やフィラー（例えば、無機化合物）を含むことができる。

【0119】

【実施例】

【実施例1】

（アルミニウム支持体の作製）

厚さ0.3 mmのアルミニウム板を、10質量%水酸化ナトリウム水溶液に、60℃で25秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗し、20質量%硝酸で中和洗浄し、さらに水洗した。アルミニウム板を、正弦波の交流波形電流を用いて、1質量%硝酸水溶液中で、300クーロン/dm² の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。アルミニウム板を、1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に、40℃で5秒間浸漬し、次に、30質量%硫酸水溶液中に浸漬して60℃で40秒間デスマット処理した。さらに、アルミニウム板を20質量%硫酸水溶液中、電流密度2 A/dm² において、陽極酸化皮膜の厚さが2.7 g/m² になるように、2分間陽極酸化処理した。作製したアルミニウム支持体の表面粗さを測定したところ、JIS-B-0601に従うRa表示で0.3 μmであった。

【0120】

（下塗り層の形成）

下記組成のゾルーゲル反応液を混合、攪拌すると、約5分で発熱が開始された。発熱後、60分間反応させた。

反応液を、アルミニウム支持体上にパーコーターで塗布し、100℃で5分間乾燥し、乾燥後の塗布量が5 mg/m² の下塗り層を形成した。

【0121】

10

20

30

ゾルーゲル反応液組成

テトラエチルシリケート	50質量部
水	20質量部
メタノール	15質量部
リン酸	0.05質量部

10

【0122】

(バック層の形成)

下塗り層に用いたゾルーゲル反応液に、下記の成分を追加して、バック層塗布液を調製した。アルミニウム支持体の裏面に、塗布液をバーコーターで塗布水、100℃で1分間乾燥し、乾燥後の塗布量が70mg/m²のバック層を形成した。

【0123】

追加成分組成

20

ピロガロールホルムアルデヒド縮合樹脂(分子量:2000)	4質量部
ジメチルフタレート	5質量部
N-ブチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート/ポリオキシエチレンアクリレートコポリマー(分子量:2万)	0.7質量部
メタノール30質量%を含むメタノールシリカゾル(日産化学工業(株)製)	50質量部
メタノール	800質量部

30

【0124】

(顔料分散物の調製)

下記の成分を分散して、顔料分散物を調製した。

【0125】

顔料分散物組成

顔料 (Pigment Blue 15:6)	15質量部	
アリルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー (共重合モル比：83／17)		
)	10質量部	
シクロヘキサノン	15質量部	10
メトキシプロピルアセテート	20質量部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	40質量部	

【0126】

(画像形成層の形成)

下塗り層の上 (アルミニウム支持体のバック層とは反対側の面) に、下記の組成の塗布液を、乾燥塗布量が 1.0 g/m^2 となるように塗布し、 80°C で2分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0127】

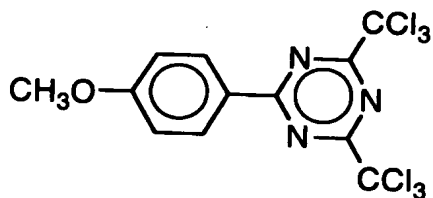
画像形成層塗布液組成

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5g	
アリルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー (共重合モル比：83／17)		
)	2.0g	30
下記のトリハロメチルトリアジン化合物 (P1)	0.06g	
増感色素 (C-1)	0.06g	
下記の増感助剤 (H1)	0.2g	
フッ素系ノニオン界面活性剤 (メガファックF-177P、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.02g	
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 (熱重合禁止剤)		
	0.01g	40
顔料分散物	2.0g	
メチルエチルケトン	20.0g	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0g	

【0128】

【化24】

(P1)

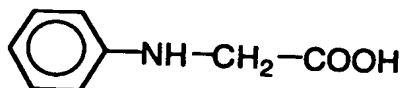


【0129】

【化25】

10

(H1)



【0130】

(オーバーコート層の形成)

20

画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2g/m² となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。

このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0131】

(現像液の調製)

下記の組成からなるpH1.3の水溶液を調製し、現像液として用いた。

【0132】

現像液組成

30

1Kケイ酸カリウム	3.0質量部
水酸化カリウム	1.5質量部
ナフタレンスルホン酸系アニオン界面活性剤（ベレックスNBL、花王アトラス（株）製）	0.2質量部
水	95.3質量部

40

【0133】

(製版および評価)

作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置（UV-Setter 710 S/H S、basyPrint社製、東洋インキ製造（株）販売）を用いて、350～450nmの紫外線を使用し、光量を変化させながら画像露光した。

【0134】

図4は、使用したDMD露光装置の模式図である。

図4に示すDMD露光装置は、リニアモータ（図示せず）により縦（X-X'）方向およ

50

び横（Y-Y'）方向に移動できる露光ユニット（A）からなる。露光ユニット（A）は、集光ミラー（61）、UV光源（62）、集光レンズ（63）、反射ミラー（64）、DMD（65）および縮小レンズ系（66）を有する。

図4に示すように、露光ユニット（A）からの紫外線で、平版印刷原版（67）の一区画を画像露光する。次に、露光ユニット（A）は、X-X'方向に1次移動し、隣接する区画を順次露光する。露光ユニット（A）が、平版印刷原版（67）のX-X'方向の末端まで移動した後は、Y-Y'方向に一区画分だけ2次移動し、さらに、X-X'の逆方向に1次移動し、隣接する区画を順次露光する。このようなStep & Repeat処理によって、タイル張りのように平版印刷原版を画像露光する。

【0135】

図5は、使用したDMD露光装置の露光強度分布を示すグラフである。グラフの縦軸は露光強度であり、グラフの横軸は波長（nm）である。

図5に示すように、使用する紫外線は、350乃至450nmの波長領域に露光強度のピークを有することが好ましい。また、露光強度分布曲線は、複数（図5では3）のピークを有していてもよい。

【0136】

画像露光した原版を、現像液に25℃で10秒間浸漬して現像した。

画像が完全に除去される最高の段数から感度（クリア感度）を算出した。クリア感度は、画像の形成に最低限必要なエネルギーを表し、この値が低い程高感度である。作製した平版印刷原版のクリア感度は、0.01mJ/cm²であった。

【0137】

〔実施例2～7〕

光重合開始剤、増感色素および増感助剤を、下記第1表に示すように変更した以外は、実施例1と同様に、平版印刷原版を作製し、製版し、評価した。結果を第1表に示す。

【0138】

【表1】

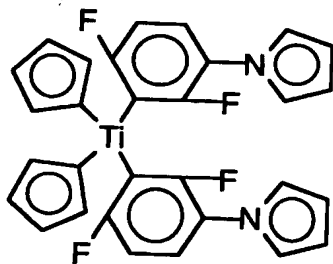
第1表

平版 印刷原版	(光重合開始剤) 添加量 (g)	増感色素 添加量 (g)	(増感助剤) 添加量 (g)	クリア感度 (mJ/cm ²)
実施例1	(P1) 0.06	C-1 0.06	(H1) 0.2	0.01
実施例2	(P1) 0.06	C-2 0.06	(H1) 0.2	0.02
実施例3	(P2) 0.12	C-10 0.10	(H2) 0.2	0.01
実施例4	(P2) 0.06	C-34 0.08	(なし) ---	0.01
実施例5	(P2) 0.15	D-1 0.08	(H1) 0.5	0.02
実施例6	(P2) 0.03	D-18 0.05	(なし) ---	0.01
実施例7	(P1) 0.10	E-12 0.10	(なし) ---	0.02

【0139】

【化26】

(P2)

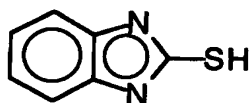


【0140】

【化27】

10

(H2)



20

【0141】

【実施例8】

(アルミニウム支持体の作製)

厚さ0.3mm、材質1Sのアルミニウム板を、8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストン水懸濁液を用いて、その表面を砂目立てし、よく水洗した。アルミニウム板を10質量%水酸化ナトリウム水溶液に、70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗し、20質量%硝酸で中和洗浄し、さらに水洗した。アルミニウム板を、 $V_A = 12.7V$ の条件で、正弦波の交番波形電流を用いて、1質量%硝酸水溶液中で、300クーロン/ dm^2 の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。作製したアルミニウム支持体の表面粗さを測定したところ、JIS-B-0601に従うRa表示で0.45 μm であった。

30

アルミニウム支持体を、3号ケイ酸ソーダ(SiO_2 : 28~30質量%、 Na_2O : 9~10質量%、Fe: 0.02質量%以下)の2.5質量%水溶液(pH: 11.2、温度: 70℃)に13秒間浸漬し、水洗した。表面を蛍光X線分析し、Si元素量を求め、表面シリケート量を算出したところ、10mg/ m^2 であった。

【0142】

(中間層の形成)

アルミニウム支持体表面に、フェニルホスホン酸のメタノール溶液を、フェニルホスホン酸の塗布量が20mg/ m^2 となる量で、180rpmのホイラーにて塗布し、80℃で30秒間乾燥して、中間層を形成した。

40

【0143】

(画像形成層の形成)

下記の組成の塗布液を、中間層の上に、1.5g/ m^2 の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0144】

 画像形成層塗布液組成

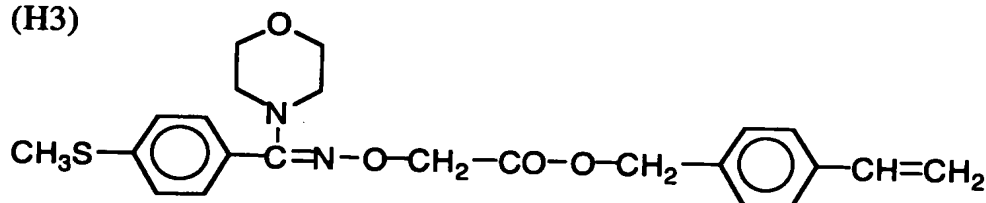
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g	
アリルメタクリレート／メタクリル酸／N-イソプロピルアクリルアミドコポリマー（共重合モル比：67／13／20、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.15 meq／g、GPC測定により求めた質量平均分子量：13万）	2.0 g	10
実施例1で用いたトリハロメチルトリアジン化合物（P1）	0.1 g	
増感色素（39）	0.1 g	
下記の増感助剤（H3）	0.3 g	
実施例1で用いた顔料分散物	2.0 g	
N-ニトロソフェニルヒドロキシシルアミンアルミニウム塩（熱重合禁止剤）	0.01 g	20
フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.02 g	
メチルエチルケトン	20.0 g	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g	

【0145】

【化28】

30

(H3)



【0146】

（オーバーコート層の形成）

40

画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコール3質量%およびポリビニルピロリドン0.3質量%の水溶液を、乾燥塗布量が2 g／m² となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。
このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0147】

（現像液の調製）

下記の組成からなるpH10の水溶液を調製し、現像液として用いた。

【0148】

現像液組成

モノエタノールアミン	0.1質量部
トリエタノールアミン	1.5質量部
ナフタレンスルホン酸系アニオン界面活性剤（ペレックスNBL、花王アトラス（株）製）	4.0質量部
ポリオキシエチレンナフタレンエーテルスルホン酸系アニオン界面活性剤（ニューコールB4SN、日本乳化剤（株）製）	2.5質量部
エチレンジアミン四酢酸4ナトリウム	0.2質量部
水	91.7質量部

10

【0149】

（製版および評価）

20

作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置（UV-Setter 710 S/H S、basysPrint社製、東洋インキ製造（株）販売）を用いて、350～450 nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1～99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機（LP-850、富士写真フイルム（株）製）に、現像液とフィニッシャー（FP-2W、富士写真フイルム（株）製）を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0150】

平版印刷版を印刷機（R201、ローランド社製）を使用し、油性インク（GEOS-G（N）、大日本インキ製造（株）製）で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、10万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー（CL-2、富士写真フイルム（株）製）を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部（未露光部）を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

30

【0151】

作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520 nmが短波端（短波側での発色強度分布が立ち上がる位置）であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

40

【0152】

〔実施例9〕

（画像形成層の形成）

下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、 $2.0 \text{ g}/\text{m}^2$ の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0153】

50

画像形成層塗布液組成

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー	1. 5 g	
アリルメタクリレート／メタクリル酸／N-イソプロピルアクリルアミドコポリマー（共重合モル比：67／13／20、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.15 meq／g、GPC測定により求めた質量平均分子量：13万）	2. 0 g	10
実施例2で用いた光重合開始剤（P2）	0. 1 g	
増感色素（C-10）	0. 1 g	
実施例8で用いた増感助剤（H3）	0. 3 g	
実施例1で用いた顔料分散物	2. 0 g	
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩（熱重合禁止剤）	0. 01 g	20
フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0. 02 g	
メチルエチルケトン	20. 0 g	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20. 0 g	

【0154】

30

（オーバーコート層の形成）

画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2 g／m² となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。

このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0155】

（現像液の調製）

下記の組成からなるpH10の水溶液を調製し、現像液として用いた。

【0156】

現像液組成

炭酸水素ナトリウム	1. 2質量部
炭酸ナトリウム	0. 8質量部
ナフタレンスルホン酸系アニオン界面活性剤（ペレックスNBL、花王アトラス（株）製）	3. 0質量部
ポリオキシエチレンナフタレンエーテルスルホン酸系アニオン界面活性剤（ニューコールB4SN、日本乳化剤（株）製）	2. 0質量部
エチレンジアミン四酢酸4ナトリウム	0. 2質量部
水	92. 8質量部

10

【0157】

（製版および評価）

20

作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置（UV-Setter 710 S/H S、basysPrint社製、東洋インキ製造（株）販売）を用いて、350～450 nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1～99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機（LP-850、富士写真フイルム（株）製）に、現像液とフィニッシャー（FP-2W、富士写真フイルム（株）製）を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0158】

平版印刷版を印刷機（R201、ローランド社製）を使用し、油性インク（GEOS-G（N）、大日本インキ製造（株）製）で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、7万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー（CL-2、富士写真フイルム（株）製）を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部（未露光部）を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

30

【0159】

作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520 nmが短波端（短波側での発色強度分布が立ち上がる位置）であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

40

【0160】

〔実施例10〕

（画像形成層の形成）

下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、 $1.8 \text{ g}/\text{m}^2$ の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0161】

50

画像形成層塗布液組成

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー	1.5 g	
4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート／ヘキサメチレンジイソシアネート／質量平均分子量が1000のポリプロピレングリコール／2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸を縮重合したポリウレタン樹脂(共重合モル比: 40/10/15/35、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価: 1.05 meq/g、GPC測定により求めた質量平均分子量: 4.5万)		10
	2.0 g	
実施例1で用いたトリハロメチルトリアジン化合物(P1)	0.1 g	
増感色素(E-5)	0.1 g	
実施例2で用いた増感助剤(H2)	0.3 g	20
実施例1で用いた顔料分散物	2.0 g	
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩(熱重合禁止剤)	0.01 g	
フッ素系ノニオン界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	0.02 g	
メチルエチルケトン	20.0 g	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g	30

【0162】

(オーバーコート層の形成)

画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が 2 g/m^2 となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。

このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0163】

(現像液の調製)

下記の組成からなるpH13の水溶液を調製し、現像液として用いた。

【0164】

現像液組成

1Kケイ酸カリウム	3.0質量部
水酸化カリウム	1.5質量部
エチレンジアミン四酢酸4ナトリウム	0.2質量部
水	95.3質量部

10

【0165】

(製版および評価)

作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置(UV-Setter 710 S/H S、basyPrint社製、東洋インキ製造(株)販売)を用いて、350~450nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が $100\mu\text{J}/\text{cm}^2$ となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1~99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機(LP-850、富士写真フイルム(株)製)に、現像液とフィニッシャー(FP-2W、富士写真フイルム(株)製)を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

20

【0166】

平版印刷版を印刷機(R201、ローランド社製)を使用し、油性インク(GEOS-G(N)、大日本インキ製造(株)製)で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、20万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー(CL-2、富士写真フイルム(株)製)を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部(未露光部)を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

30

【0167】

作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520nmが短波端(短波側での発色強度分布が立ち上がる位置)であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【0168】

[実施例11]

(画像形成層の形成)

下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

40

【0169】

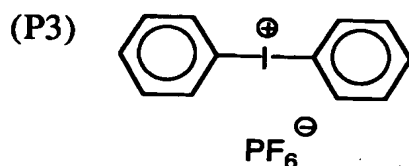
画像形成層塗布液組成

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g	
アリルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー（共重合モル比：83／17		
、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.55 meq／g、GPC測定により求めた質量平均分子量：12.5万）	2.0 g	10
下記の光重合開始剤（P3）	0.2 g	
増感色素（D-22）	0.1 g	
実施例2で用いた増感助剤（H2）	0.3 g	
実施例1で用いた顔料分散物	2.0 g	
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩（熱重合禁止剤）	0.01 g	
フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.02 g	20
メチルエチルケトン	20.0 g	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g	

【0170】

【化29】

30



【0171】

（オーバーコート層の形成）

画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2 g／m² となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。

このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0172】

（製版および評価）

作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置（UV-Setter 710 S／H S、basyS Print社製、東洋インキ製造（株）販売）を用いて、350～450 nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が100 μJ／cm² となるように調節した。画像は、175線／インチで、1%刻みで1～99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。

50

自動現像機（LP-850、富士写真フイルム（株）製）に、実施例7で調製した現像液とフィニッシャー（FP-2W、富士写真フイルム（株）製）を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0173】

平版印刷版を印刷機（R201、ローランド社製）を使用し、油性インク（GEOS-G（N）、大日本インキ製造（株）製）で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、8万枚であった。

別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー（CL-2、富士写真フイルム（株）製）を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物に

10

おける網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部（未露光部）を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0174】

作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520nmが短波端（短波側での発色強度分布が立ち上がる位置）であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。

次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【0175】

20

〔実施例12〕

（画像形成層の形成）

下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、 1.0 g/m^2 の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0176】

画像形成層塗布液組成

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g	
アリルメタクリレート／メタクリル酸／N-イソプロピルアクリルアミドコポリマー（共重合モル比：67／13／20、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.15 meq／g、GPC測定により求めた質量平均分子量：13万）	2.0 g	10
実施例1で用いたトリハロメチルトリアジン化合物（P1）	0.1 g	
増感色素（C-62）	0.1 g	
実施例2で用いた増感助剤（H2）	0.3 g	
実施例1で用いた顔料分散物	2.0 g	
N-ニトロソフェニルヒドロキシシルアルミニウム塩（熱重合禁止剤）	0.01 g	20
フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.02 g	
メチルエチルケトン	20.0 g	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g	

【0177】

（オーバーコート層の形成）

画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2 g／m² となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。

このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0178】

（製版および評価）

作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置（UV-Setter 710 S／H S、basys Print社製、東洋インキ製造（株）販売）を用いて、350～450 nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が200 μJ／cm² となるように調節した。画像は、175線／インチで、1%刻みで1～99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。

自動現像機（LP-850、富士写真フイルム（株）製）に、実施例7で調製した現像液とフィニッシャー（FP-2W、富士写真フイルム（株）製）を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0179】

平版印刷版を印刷機（R201、ローランド社製）を使用し、油性インク（GEOS-G（N）、大日本インキ製造（株）製）で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、7万枚であった。

別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー（CL-2、富士写真フイルム（株）製）を印刷用スポンジにしみ込ませた

10

20

30

40

50

もので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。
さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部（未露光部）を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0180】

作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520nmが短波端（短波側での発色強度分布が立ち上がる位置）であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。

次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【0181】

[実施例13]

（画像形成層の形成）

下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、 1.0 g/m^2 の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0182】

画像形成層塗布液組成

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー 1.5g

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート／ヘキサメチレンジイソシアネート／質量平均分子量が1000のポリプロピレングリコール／2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸を縮重合したポリウレタン樹脂（共重合モル比：40／10／15／35、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.05meq/g、GPC測定により求めた質量平均分子量：4.5万）

2.0g

ヘキサアリールビイミダゾール

0.2g

増感色素（E-14）

0.1g

実施例2で用いた増感助剤（H2）

0.3g

実施例1で用いた顔料分散物

2.0g

N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩（熱重合禁止剤）

0.01g

フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）

0.02g

メチルエチルケトン

20.0g

プロピレングリコールモノメチルエーテル

20.0g

【0183】

（オーバーコート層の形成）

画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が 2 g/m^2 となるように塗布し、 100°C で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。

このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0184】

(製版および評価)

作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置(UV-Setter 710 S/H S、bassys Print社製、東洋インキ製造(株)販売)を用いて、 $350\sim 450\text{ nm}$ の紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が $200\text{ }\mu\text{J/cm}^2$ となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1~99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。

自動現像機(LP-850、富士写真フイルム(株)製)に、実施例9で調製した現像液とフィニッシャー(FP-2W、富士写真フイルム(株)製)を仕込み、現像液温度 30°C 、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0185】

平版印刷版を印刷機(R201、ローランド社製)を使用し、油性インク(GEOS-G(N)、大日本インキ製造(株)製)で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、5万枚であった。

別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー(CL-2、富士写真フイルム(株)製)を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。

さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部(未露光部)を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0186】

作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、 520 nm が短波端(短波側での発色強度分布が立ち上がる位置)であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。

次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【0187】

[実施例14]

実施例1で作製した平版印刷原版に対して、図2に示すDMD露光装置(ランプは、フェニックス電気社製のショートアーク型超高圧放電水銀ランプ270W SHP)を用いて、平版印刷原版を加熱しながら画像露光した。画像露光における露光時間は約0.5秒、画像形成層表面温度は約 50°C に達した。

画像露光した原版を、現像液に 25°C で10秒間浸漬して現像処理し、平版印刷版を製版した。

次に、加熱処理を実施しない代わりに、露光時間を調節して、同様の平版印刷版を製版した。

その結果、加熱処理を実施することにより、露光時間が約30%短縮できることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【図1】DMDを用いた露光装置の基本構成を示す模式図である。

【図2】好ましい加熱露光装置の構成を示す模式図である。

【図3】市販のショートアーク型超高圧放電水銀ランプの分光特性を示すチャートである。

【図4】実施例で使用したDMD露光装置の模式図である。

【図5】実施例で使用したDMD露光装置の露光強度分布を示すグラフである。

【符号の説明】

10

20

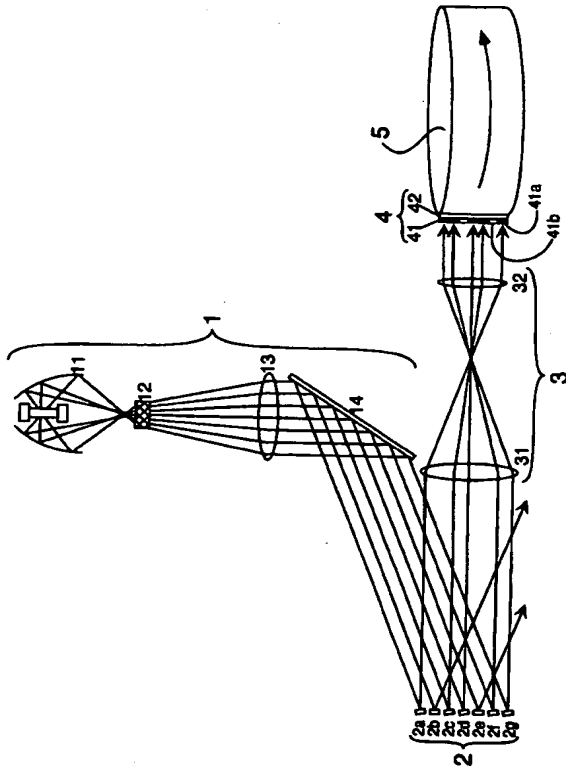
30

40

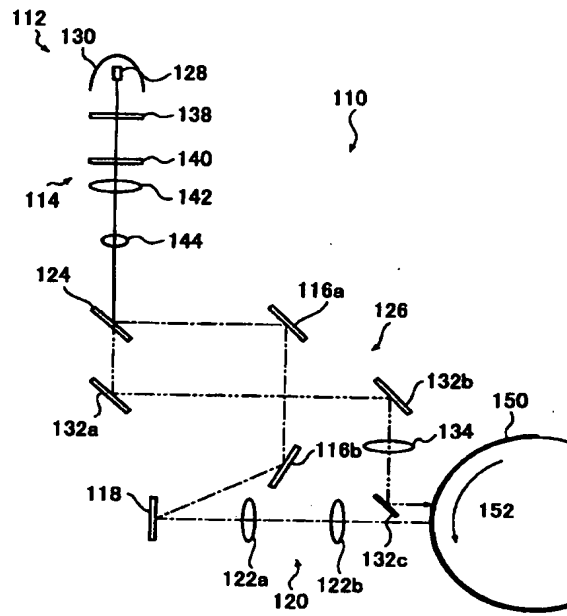
50

1	光源系素子	
1 1	光源	
1 2	集光器	
1 3	レンズ	
1 4	鏡	
2	反射系素子 (DMD)	
2 a ~ 2 g	微小な鏡	
3	結像系素子	
3 1、3 2	レンズ	
4	平版印刷原版	10
4 1	画像形成層	
4 1 a	露光部	
4 1 b	未露光部	
4 2	親水性支持体	
5	ドラム	
A	露光ユニット	
6 1	集光ミラー	
6 2	UV光源	
6 3	集光レンズ	
6 4	反射ミラー	20
6 5	DMD	
6 6	縮小レンズ系	
6 7	平版印刷原版	
1 1 0	加熱露光装置	
1 1 2	光源部	
1 1 4	調光部	
1 1 6 a、1 1 6 b、1 3 2 a、1 3 2 b、1 3 2 c	ミラー	
1 1 8	DMDのミラー	
1 2 0	結像光学系	
1 2 2 a、1 2 2 b、1 3 4	レンズ	30
1 2 4	波長選択フィルター	
1 2 6	加熱光学系	
1 2 8	ランプ	
1 3 0	リフレクタ	
1 3 8	第1レンズアレイ板	
1 4 0	第2レンズアレイ板	
1 4 2	第1フィールドレンズ	
1 4 4	第2フィールドレンズ	
1 5 0	平版印刷原版	
1 5 2	ドラム	40
X-X'	露光ユニットの1次移動方向	
Y-Y'	露光ユニットの2次移動方向	
図5の縦軸	露光強度	
図5の横軸	波長 (nm)	

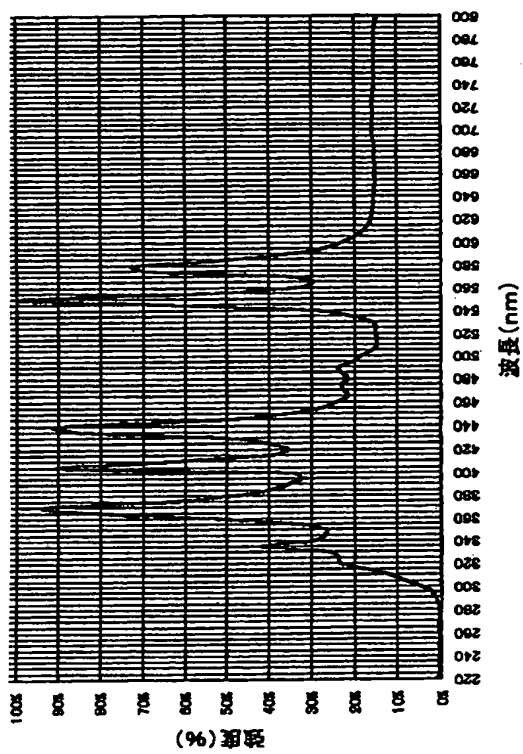
【図 1】



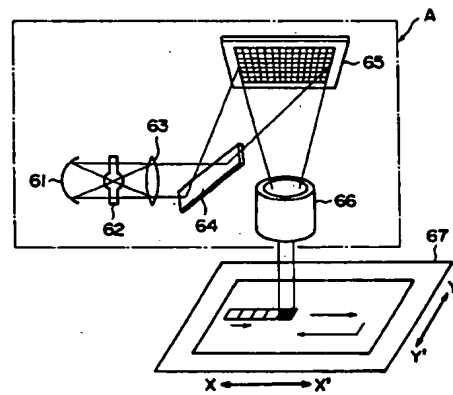
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

